

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018865

International filing date: 10 December 2004 (10.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-331704
Filing date: 16 November 2004 (16.11.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 04 February 2005 (04.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

14. 1. 2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 1 1 月 1 6 日
Date of Application:

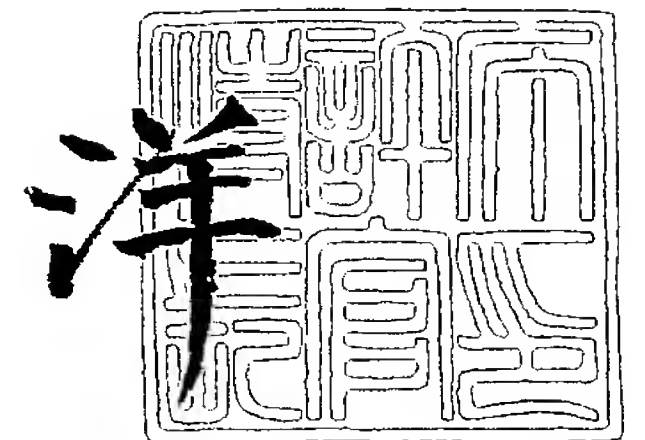
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 3 3 1 7 0 4
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 4 - 3 3 1 7 0 4]

出 願 人 住友化学株式会社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 1 月 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 S11400JP01
【提出日】 平成16年11月16日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C07C211/00
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社内
 【氏名】 大内 一栄
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社内
 【氏名】 小熊 潤
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社内
 【氏名】 上岡 隆宏
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社内
 【氏名】 中園 明子
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社内
 【氏名】 飯村 清寿
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社内
 【氏名】 阿縣 克実
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社内
 【氏名】 山田 武
【特許出願人】
 【識別番号】 000002093
 【氏名又は名称】 住友化学株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100093285
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 久保山 隆
 【電話番号】 06-6220-3405
【選任した代理人】
 【識別番号】 100113000
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 中山 亨
 【電話番号】 06-6220-3405
【選任した代理人】
 【識別番号】 100119471
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 榎本 雅之
 【電話番号】 06-6220-3405
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003-414402
 【出願日】 平成15年12月12日
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2004- 51173
 【出願日】 平成16年 2月26日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2004-135499

【出願日】 平成16年 4月30日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2004-301416

【出願日】 平成16年10月15日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2004-321803

【出願日】 平成16年11月 5日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 16,000円

【その他】

なお、平成16年10月1日付けで、氏名（名称）変更届を提出
しております。

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1

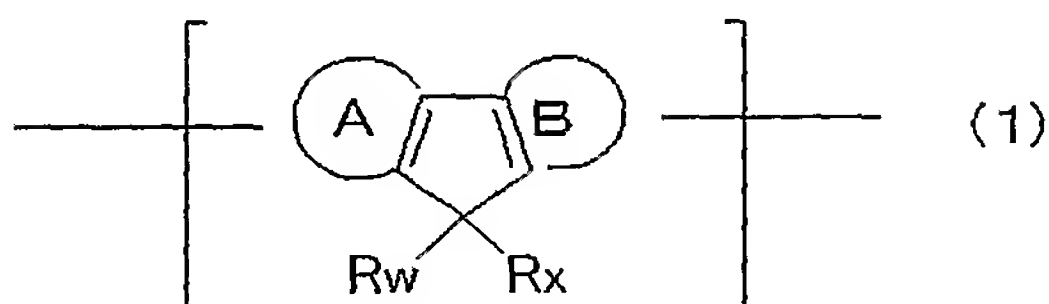
【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項1】

下記式 (1) で示される繰り返し単位を含むことを特徴とする高分子化合物。



〔式中、A環およびB環はそれぞれ独立に、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環を表すが、A環およびB環の少なくとも1つが、複数のベンゼン環が縮合した芳香族炭化水素環であり、2つの結合手はそれぞれA環および／またはB環上に存在し、R_wおよびR_xはそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基またはシアノ基を表し、R_wとR_xはそれぞれ互いに結合して環を形成していてもよい。〕

【請求項2】

A環における芳香族炭化水素環とB環における芳香族炭化水素環とは互いに異なる環構造の芳香族炭化水素環であることを特徴とする請求項1記載の高分子化合物。

【請求項 3】

ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^8$ であることを特徴とする請求項1または2記載の高分子化合物。

【請求項 4】

ポリスチレン換算の重量平均分子量が 5×10^4 以上であることを特徴とする請求項1～3記載の高分子化合物。

【請求項 5】

ポリスチレン換算の重量平均分子量が 10^5 以上であることを特徴とする請求項4記載の高分子化合物。

【請求項 6】

分散度（重量平均分子量／数平均分子量）が 1.5 以上 1.2 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の高分子化合物。

【請求項 7】

芳香族炭化水素環が置換基を有する場合、置換基が、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基およびシアノ基からなる群から選ばれるから選ばれることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の高分子化合物。

【請求項 8】

A環とB環の組合せがベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、テトラセン環、ペントセン環、ピレン環、フェナントレン環から選ばれる組合せであることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の高分子化合物。

【請求項 9】

A環とB環との組合せとして、ベンゼン環とナフタレン環、ベンゼン環とアントラセン環、ベンゼン環とフェナントレン環、ナフタレン環とアントラセン環、ナフタレン環とフ

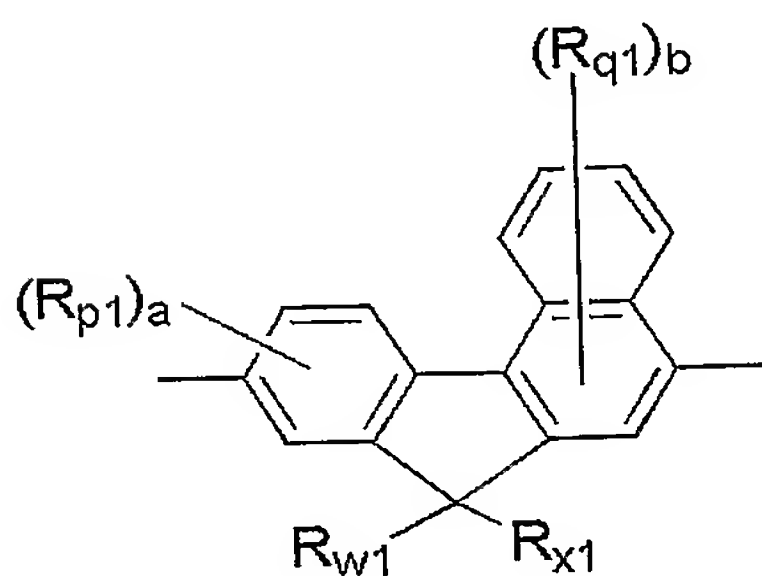
エナントレン環、アントラセン環とフェナントレン環の組合せのいずれかから選ばれる組合せであることを特徴とする請求項 8 記載の高分子化合物。

【請求項 10】

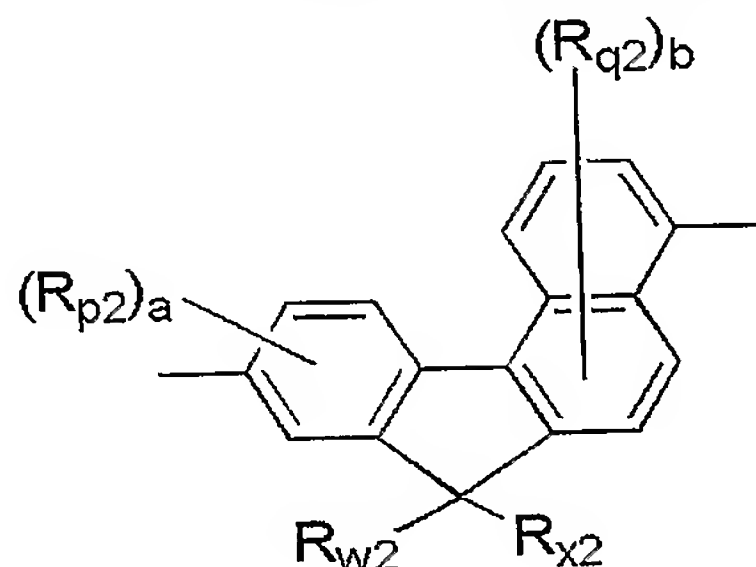
A 環がベンゼン環であり B 環がナフタレン環であることを特徴とする請求項 9 記載の高分子化合物。

【請求項 11】

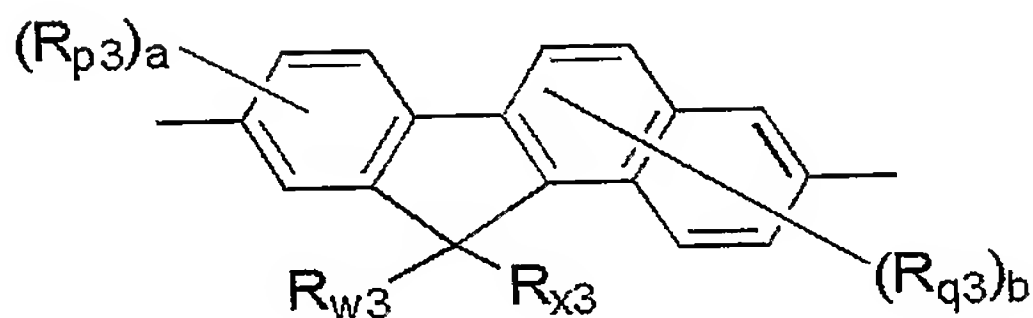
上記 (1) で示される繰り返し単位が下記式 (1-1)、(1-2)、(1-3) または (1-4) で示される構造であることを特徴とする請求項 10 記載の高分子化合物。



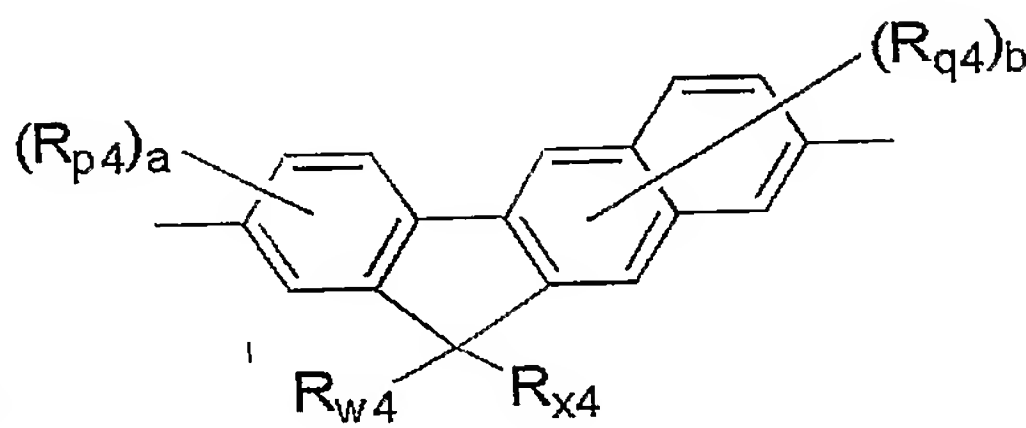
(1-1)



(1-2)



(1-3)



(1-4)

[式中、 R_{p1} 、 R_{q1} 、 R_{p2} 、 R_{q2} 、 R_{p3} 、 R_{q3} 、 R_{p4} および R_{q4} はそれぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1 価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を表す。a は 0 ~ 3 の整数を表し、b は 0 ~ 5 の整数を表す。 R_{p1} 、 R_{q1} 、 R_{p2} 、 R_{q2} 、 R_{p3} 、 R_{q3} 、 R_{p4} および R_{q4} が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。 R_{w1} 、 R_{x1} 、 R_{w2} 、 R_{x2} 、 R_{w3} 、 R_{x3} 、 R_{w4} および R_{x4} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリール基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1 価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を表し、 R_{w1} と R_{x1} 、 R_{w2} と R_{x2} 、 R_{w3} と R_{x3} 、 R_{w4} と R_{x4} はそれぞれ互いに結合して環を形成していてもよい。]

【請求項 12】

上記式 (1) で示される繰り返し単位が上記式 (1-1) で示される構造であり、かつ $a = b = 0$ であることを特徴とする請求項 11 記載の高分子化合物。

【請求項 13】

上記式 (1-1)、(1-2)、(1-3) および (1-4) で示される繰り返し単位のいずれかのみからなることを特徴とする請求項 11 または 12 記載の高分子化合物。

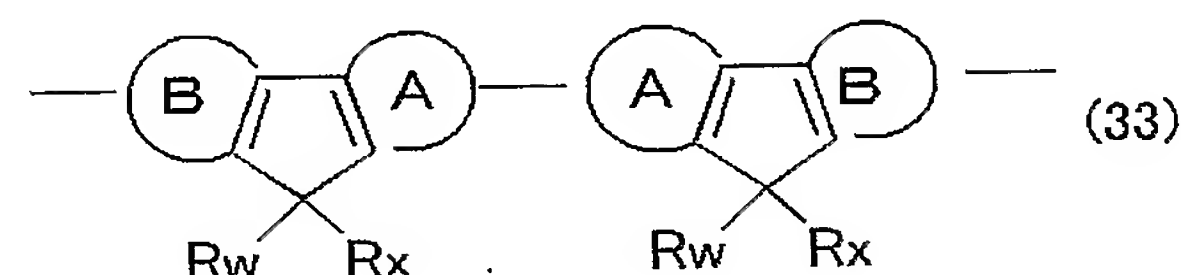
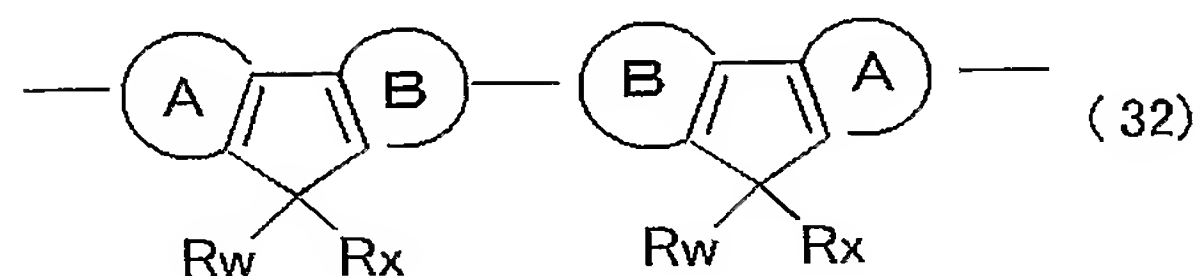
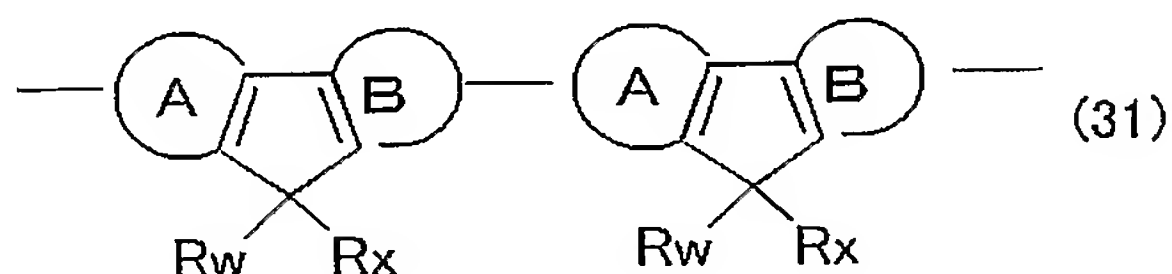
【請求項 14】

上記式 (1-1)、(1-2)、(1-3) および (1-4) で示される繰り返し単位の

うち、2種類以上の繰り返し単位を含むことを特徴とする請求項11記載の高分子化合物。

【請求項15】

下記式(31)、(32)または(33)で示される繰り返し単位を含むことを特徴とする請求項1～14のいずれかに記載の高分子化合物。



〔式中、A環およびB環はそれぞれ独立に、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環を表すが、A環における芳香族炭化水素環とB環における芳香族炭化水素環とは互いに異なる環構造の芳香族炭化水素環であり、結合手はそれぞれA環および/またはB環上に存在し、

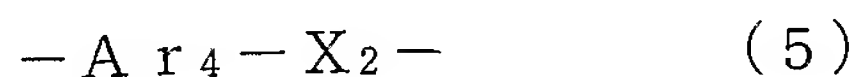
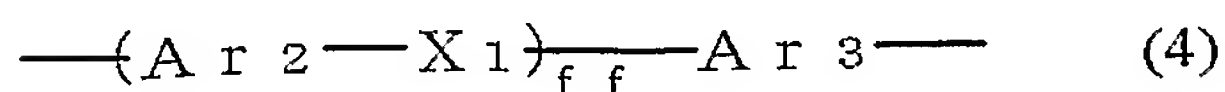
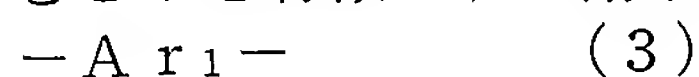
R_wおよびR_xはそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基またはシアノ基を表し、R_wとR_xはそれぞれ互いに結合して環を形成していてもよい。〕

【請求項16】

前記式(1)で示される繰り返し単位を全繰り返し単位の50モル%以上含む共重合体であり、前記式(1)で示される繰り返し単位の隣りが式(1)で示される繰り返し単位である割合をQ₁₁とした場合、Q₁₁が25%以上である請求項15に記載の高分子化合物。

【請求項17】

さらに、下記式(3)、式(4)、式(5)または式(6)で示される繰り返し単位を含むことを特徴とする請求項1～16のいずれかに記載の高分子化合物。

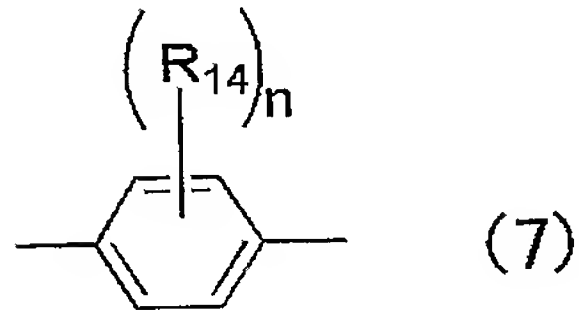


〔式中、A r₁、A r₂、A r₃およびA r₄はそれぞれ独立にアリーレン基、2価の複素環基または金属錯体構造を有する2価の基を表す。X₁、X₂およびX₃はそれぞれ独立に—C R₉=C R₁₀—、—C≡C—、—N(R₁₁)—、または—(S i R₁₂ R₁₃)_m—を表す。R₉およびR₁₀は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基またはシアノ基を表す。R₁₁、R₁₂およびR₁₃は

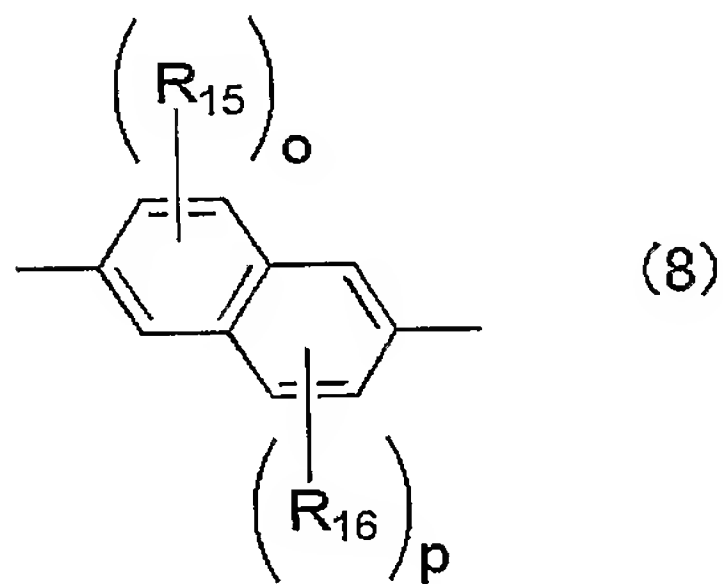
、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、アリールアルキル基または置換アミノ基を示す。f f は1または2を表す。mは1～12の整数を表す。R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂およびR₁₃がそれぞれ複数存在する場合、それらは同一でも異なっているてもよい。]

【請求項18】

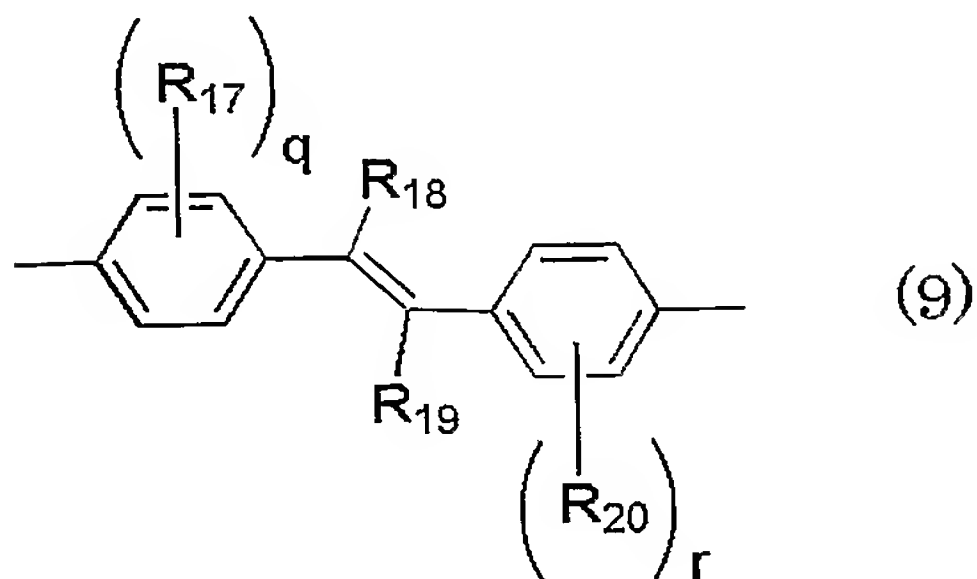
上記式(3)で示される繰り返し単位が、下記式(7)、(8)、(9)、(10)、(11)または(12)で示される繰り返し単位であることを特徴とする請求項17記載の高分子化合物。



[式中、R₁₄は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を表す。nは0～4の整数を表す。R₁₄が複数存在する場合、それらは同一でも異なっているてもよい。]

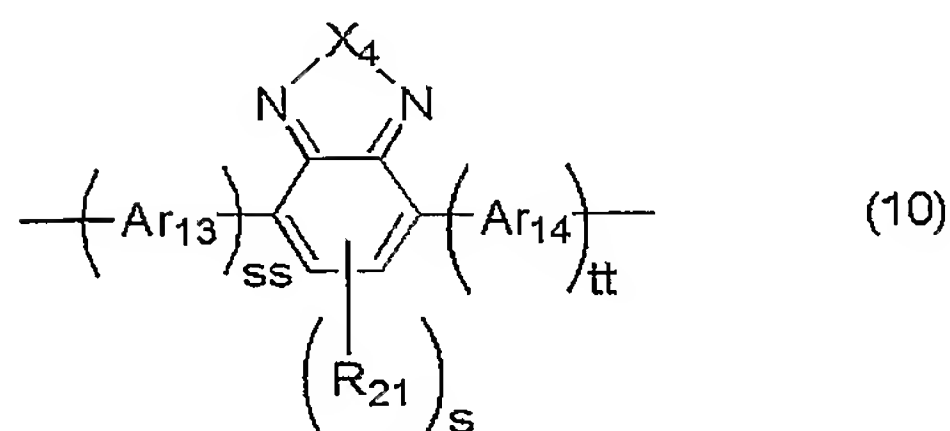


[式中、R₁₅およびR₁₆は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を表す。oおよびpはそれぞれ独立に0～3の整数を表す。R₁₅およびR₁₆がそれぞれ複数存在する場合、それらは同一でも異なっているてもよい。]

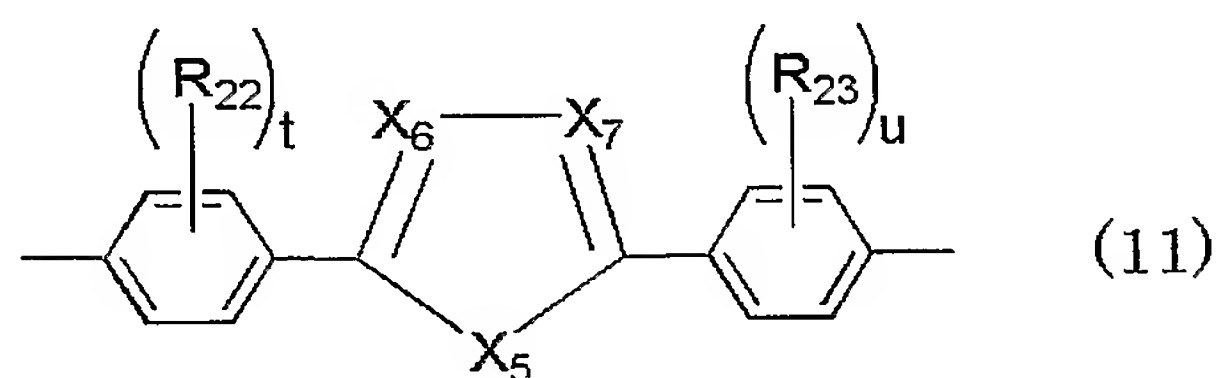


[式中、R₁₇およびR₂₀は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアル

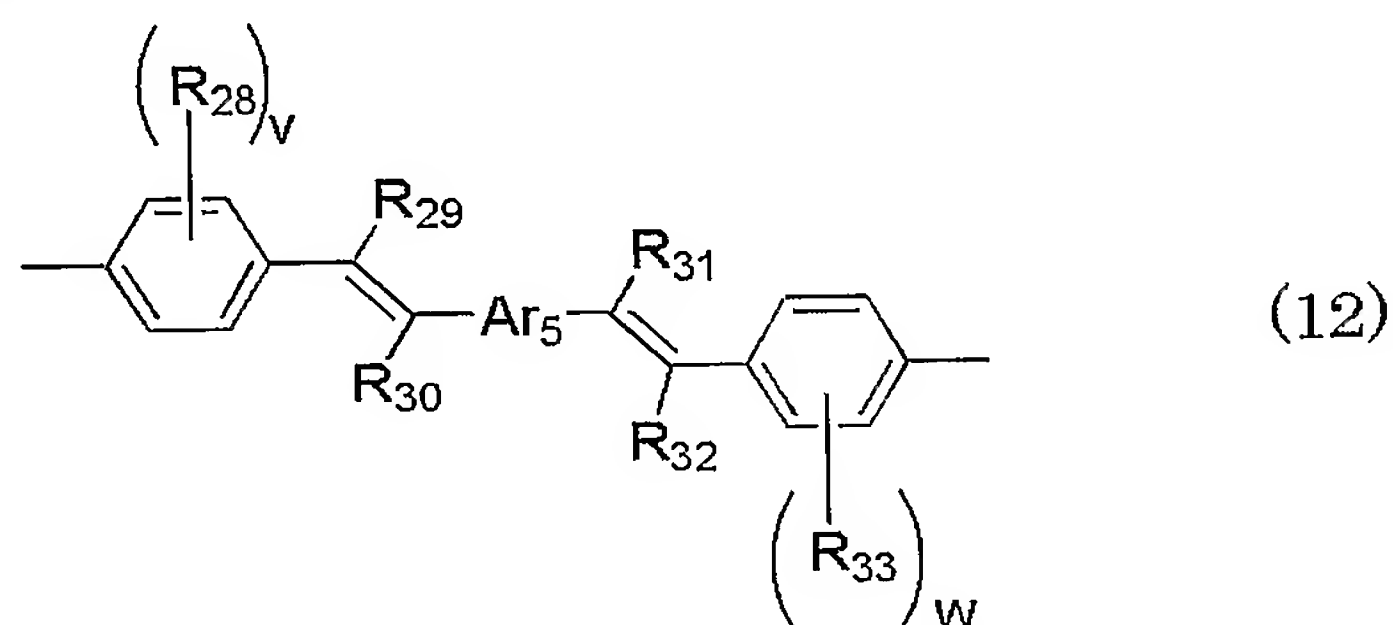
コキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を表す。qおよびrはそれぞれ独立に0～4の整数を表す。R₁₈およびR₁₉は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を表す。R₁₇およびR₂₀がそれぞれ複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。]



[式中、R₂₁は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を表す。sは0～2の整数を表す。Ar₁₃およびAr₁₄はそれぞれ独立にアリーレン基、2価の複素環基または金属錯体構造を有する2価の基を表す。ssおよびttはそれぞれ独立に0または1を表す。X₄は、O、S、SO、SO₂、Se、またはTeを表す。R₂₁が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。]



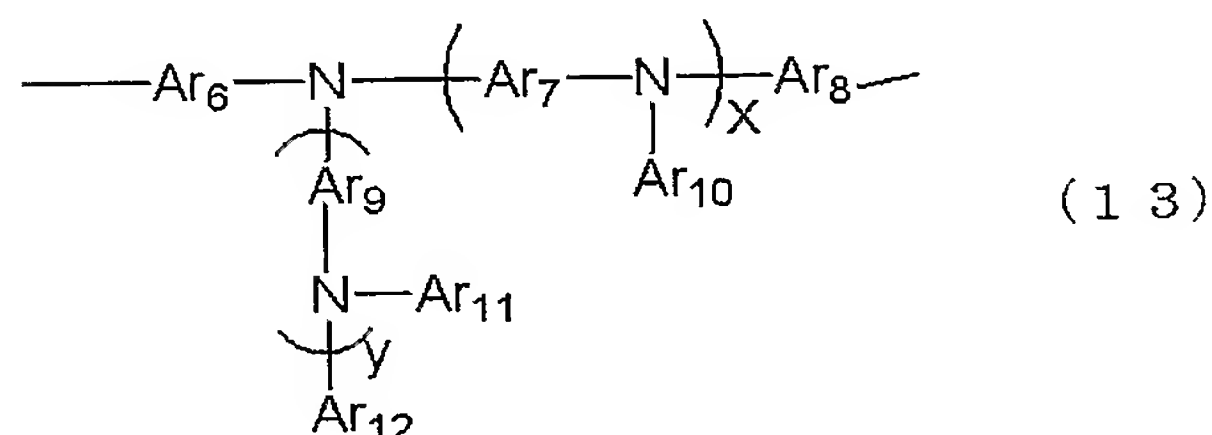
[式中、R₂₂およびR₂₃は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を表す。tおよびuはそれぞれ独立に0～4の整数を表す。X₅は、O、S、SO₂、Se、Te、N-R₂₄、またはSi-R₂₅-R₂₆を表す。X₆およびX₇は、それぞれ独立にNまたはC-R₂₇を表す。R₂₄、R₂₅、R₂₆およびR₂₇はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1価の複素環基を表す。R₂₂、R₂₃およびR₂₇がそれぞれ複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。]



〔式中、 R_{28} および R_{33} は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1 価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を表す。 v および w はそれぞれ独立に 0 ～ 4 の整数を表す。 R_{29} 、 R_{30} 、 R_{31} および R_{32} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1 価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を表す。 Ar_5 はアリーレン基、2 価の複素環基または金属錯体構造を有する 2 価の基を表す。 R_{28} および R_{33} がそれぞれ複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。〕

【請求項 19】

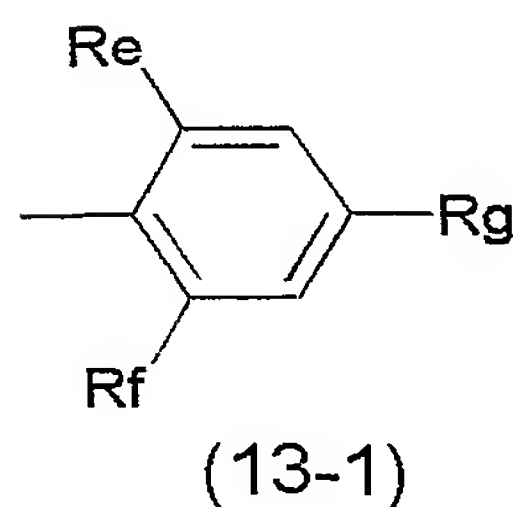
上記式 (4) で示される繰り返し単位が、下記式 (13) で示される繰り返し単位であることを特徴とする請求項 17 記載の高分子化合物。



〔式中、 Ar_6 、 Ar_7 、 Ar_8 および Ar_9 はそれぞれ独立にアリーレン基または 2 価の複素環基を表す。 Ar_{10} 、 Ar_{11} および Ar_{12} はそれぞれ独立にアリール基、または 1 価の複素環基を表す。 Ar_6 、 Ar_7 、 Ar_8 、 Ar_9 、および Ar_{10} は置換基を有していてもよい。 x および y はそれぞれ独立に 0 または正の整数を表す。〕

【請求項 20】

上記式 (13) で示される繰り返し単位において、 $x + y = 1$ であり、かつ Ar_{10} 、 Ar_{11} および Ar_{12} が、それぞれ独立に下記式 (13-1) で示される基から選ばれることを特徴とする請求項 19 記載の高分子化合物。



〔式中、 Re 、 Rf および Rg は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチ

オ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基またはハロゲン原子を表す。]

【請求項 21】

上記式(1)で示される繰返し単位と上記式(13)で示される繰返し単位をそれぞれ1種以上含み、該繰返し単位の合計が全繰返しの50モル%以上であり、かつ式(1)で示される繰返し単位の合計と式(13)で示される繰返し単位の合計のモル比が98:2~60:40の範囲であることを特徴とする請求項19または20記載の高分子化合物。

【請求項 22】

上記式(13)で示される繰返し単位を1種以上3種以下含むことを特徴とする請求項21記載の高分子化合物。

【請求項 23】

上記式(1)で示される繰返し単位1種と上記式(13)で示される繰返し単位を1種または2種とを含むことを特徴とする請求項22記載の高分子化合物。

【請求項 24】

上記式(1)で示される繰返し単位と上記式(13)で示される繰返し単位の量の合計が全繰返しの90モル%以上であることを特徴とする請求項21~23のいずれかに記載の高分子化合物。

【請求項 25】

上記式(1)で示される繰返し単位が上記式(1-1)、(1-2)、(1-3)または(1-4)で示されることを特徴とする請求項21~24のいずれかに記載の高分子化合物。

【請求項 26】

上記式(1)で示される繰返し単位が上記式(1-1)または(1-2)で示されることを特徴とする請求項25記載の高分子化合物。

【請求項 27】

上記式(1)で示される繰返し単位が上記式(1-1)であり、かつ $a=b=0$ であることを特徴とする請求項25記載の高分子化合物。

【請求項 28】

上記式(13)で示される繰返し単位において、 Ar_{10} 、 Ar_{11} および Ar_{12} が、それぞれ独立に上記式(13-1)で示される基から選ばれることを特徴とする請求項21~27のいずれかに記載の高分子化合物。

【請求項 29】

前記式(13)で示される繰返し単位において、 $y=0$ かつ $x=1$ であることを特徴とする請求項19~28のいずれかに記載の高分子化合物。

【請求項 30】

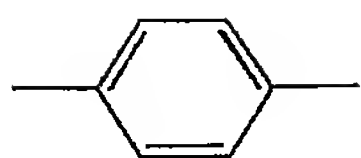
前記式(13)で示される繰返し単位において、 $y=1$ かつ $x=0$ であることを特徴とする請求項19~28のいずれかに記載の高分子化合物。

【請求項 31】

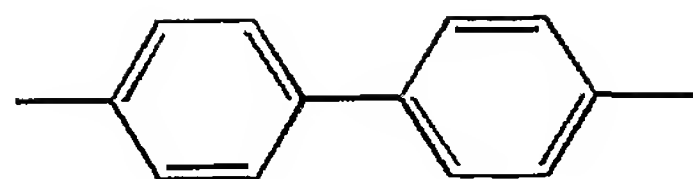
前記式(13)で示される繰返し単位において、 $y=0$ かつ $x=0$ であることを特徴とする請求項19~28のいずれかに記載の高分子化合物。

【請求項 32】

前記式(13)で示される繰返し単位において、 Ar_7 が下記式(19-1)または(19-2)であることを特徴とする請求項19~29のいずれかに記載の高分子化合物。



(19-1)



(19-2)

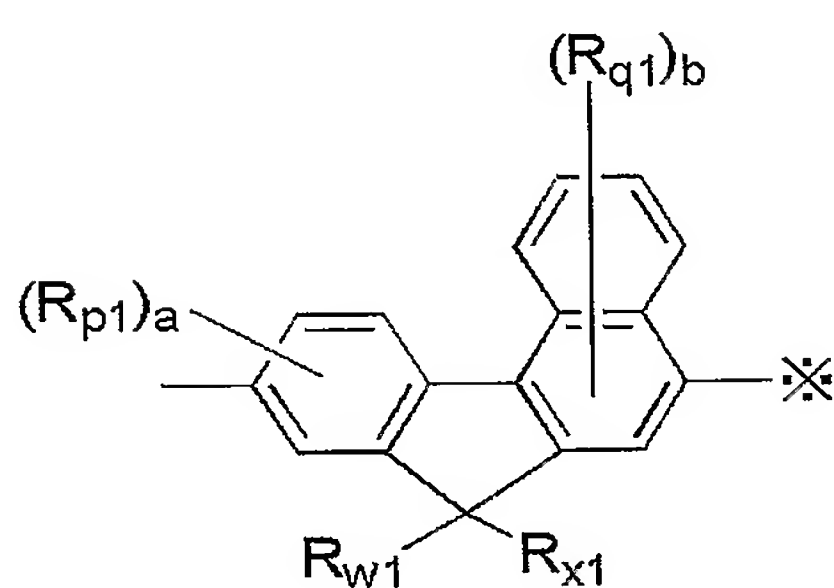
[式中、(19-1)、(19-2)で示される構造に含まれるベンゼン環は、それぞれ独立に、1個以上4個以下の置換基を有していても良い。それら置換基は、互いに同一であっても、異なっても良い。また、複数の置換基が連結して環を形成していても良い。さらに、該ベンゼン環に隣接して他の芳香族炭化水素環または複素環が縮合していても良い。]

【請求項33】

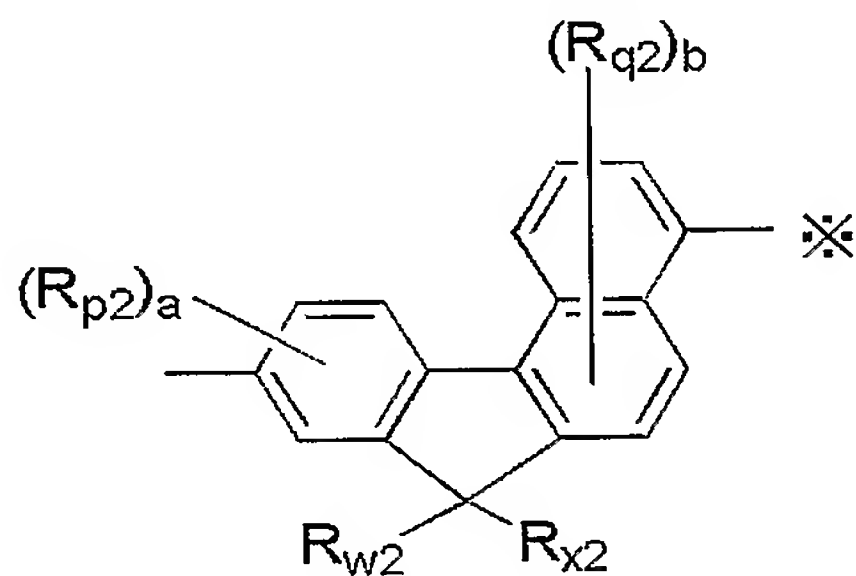
前記式(13)で示される繰り返し単位を全繰り返し単位の15～50モル%含む共重合体であり、前記式(13)で示される繰り返し単位の隣りが式(13)で示される繰り返し単位である割合を Q_{22} とした場合、 Q_{22} が15～50%以上である請求項19～32に記載の高分子化合物。

【請求項34】

繰り返し単位として前記式(13)と下記式(1-1)または(1-2)を含み、式(13)がさらに式(13)と結合している割合を Q_{22} 、式(13)の隣に式(1-1)または式(1-2)の※印に結合している割合を Q_{21N} とした場合、 Q_{22} が15～50%の範囲で、 Q_{21N} が20～40%の範囲である請求項19～32に記載の高分子化合物。



(1-1)



(1-2)

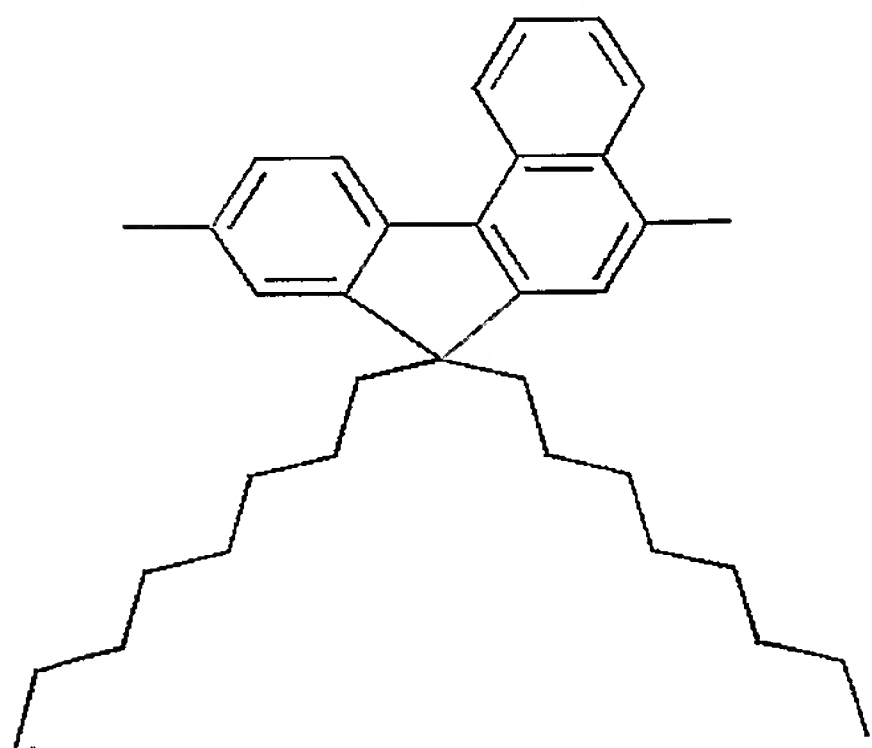
[式中、 R_{p1} 、 R_{q1} 、 R_{p2} 、 R_{q2} 、 a 、 b 、 R_{w1} 、 R_{x1} 、 R_{w2} および R_{x2} は前記と同様の意味を表す。]

【請求項35】

上記式(1-1)で示される繰り返し単位のみからなることを特徴とする高分子化合物。

【請求項36】

下記式(16)で示される繰り返し単位のみからなることを特徴とする高分子化合物。



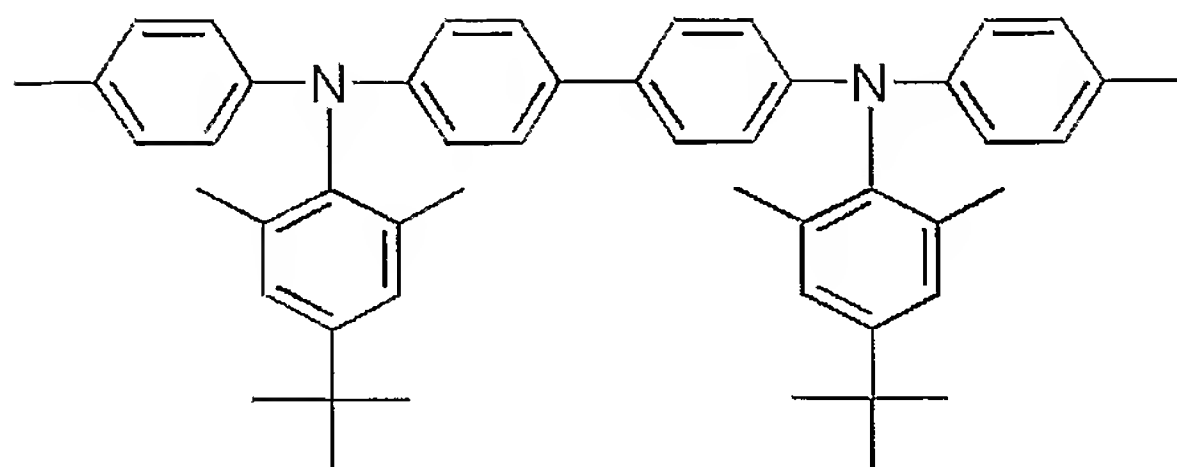
(16)

【請求項 37】

GPCの溶出曲線が単峰性で、分散度が1.5以上12以下であることを特徴とする請求項35または36記載の高分子化合物。

【請求項 38】

上記式(16)で示される繰り返し単位と、下記式(17)で示される繰り返し単位のみからなることを特徴とする請求項32～34のいずれかに記載の高分子化合物。



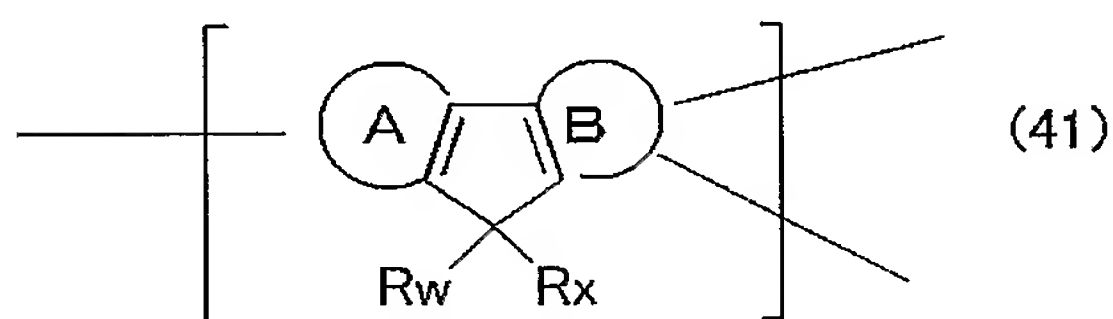
(17)

【請求項 39】

GPCの溶出曲線が2山以上であり、分散度が1.5以上12以下であることを特徴とする請求項19～34、38のいずれかに記載の高分子化合物。

【請求項 40】

前記式(1)で示される繰り返し単位に対して、下記式(41)で示される繰り返し単位を0.1モル%以上含むことを特徴とする請求項1～39のいずれかに記載の高分子化合物。

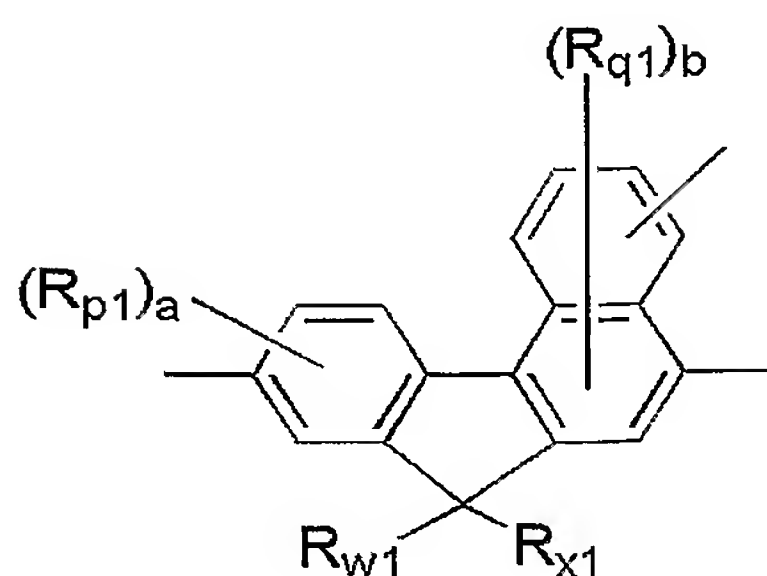


(41)

〔式中、A環、B環、R_wおよびR_xは前記と同様の意味を表し、3つの結合手はA環および/またはB環上に存在する。〕

【請求項 41】

前記式(1)で示される繰り返し単位に対して、下記式(41-1)で示される繰り返し単位を0.1モル%以上含むことを特徴とする請求項40に記載の高分子化合物。



(41-1)

〔式中、R_{p1}、R_{q1}、R_{w1}、R_{x1}、aおよびbは前記と同様の意味を表す。〕

【請求項 4 2】

高分子化合物の分子鎖末端の 1 つ以上が、1 価の複素環基、1 価の芳香族アミン基、複素環配位金属錯体から誘導される 1 価の基および式量 90 以上のアリール基からなる群から選ばれる末端基を有することを特徴とする請求項 1～4 1 のいずれかに記載の高分子化合物。

【請求項 4 3】

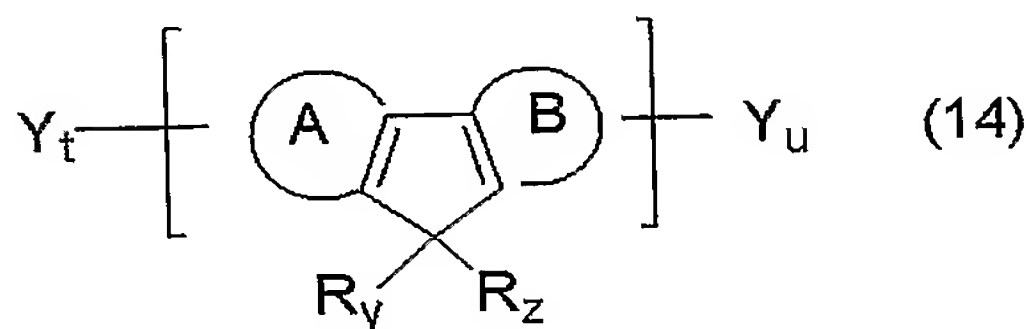
末端基が縮合環化合物基であることを特徴とする請求項 4 2 記載の高分子化合物。

【請求項 4 4】

末端基が置換基を有するアリール基であることを特徴とする請求項 4 2 記載の高分子化合物。

【請求項 4 5】

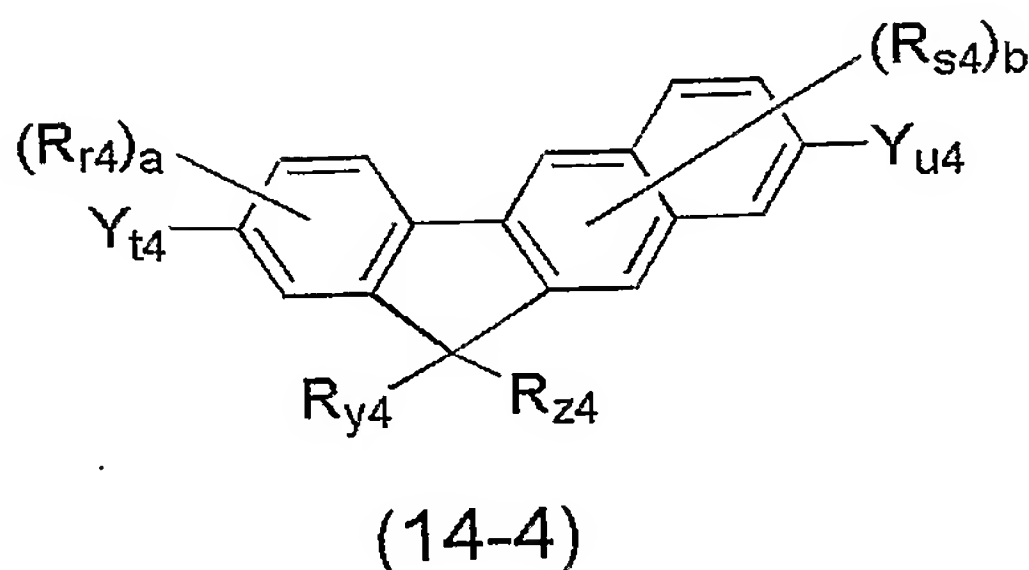
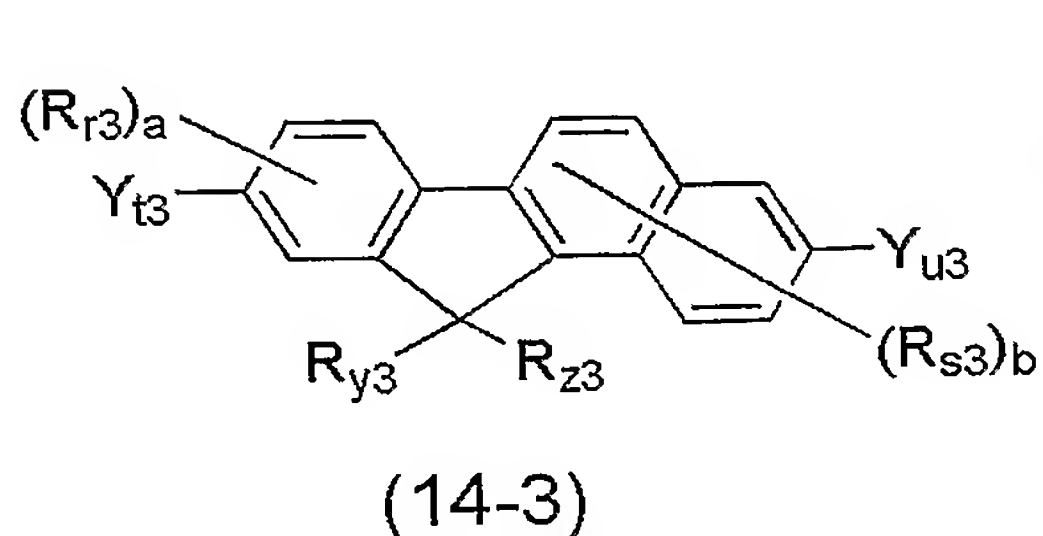
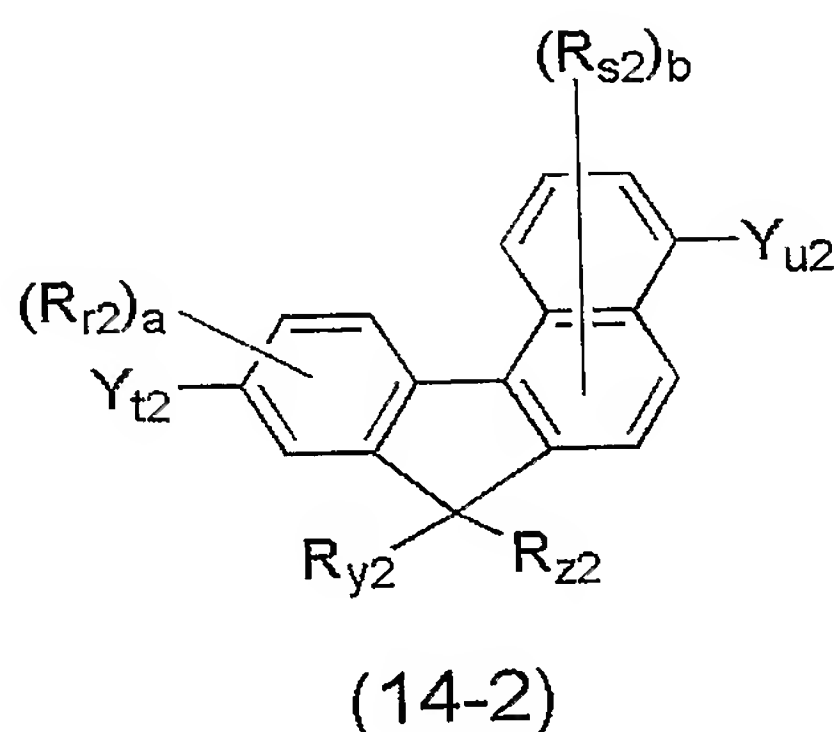
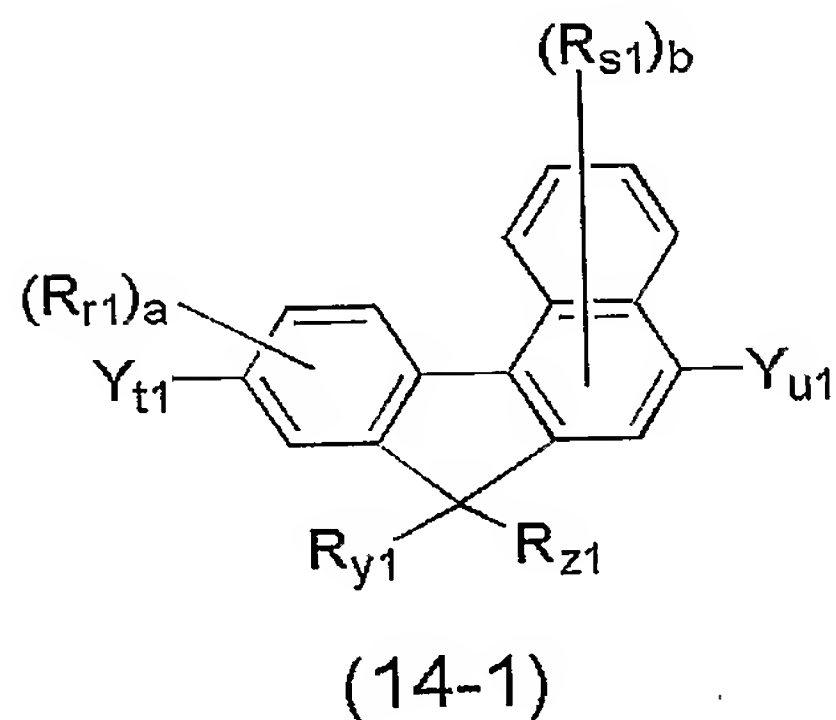
式 (14)



〔式中、 R_y および R_z はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1 価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を表し、 R_y と R_z はそれぞれ互いに結合して環を形成していてもよく、 Y_t および Y_u はそれぞれ独立に重合に関与する置換基を表し、それぞれ A 環および/または B 環に結合している。〕で示される化合物を原料の一つとして用いて重合させることを特徴とする請求項 1～4 4 のいずれかに記載の高分子化合物の製造方法。

【請求項 4 6】

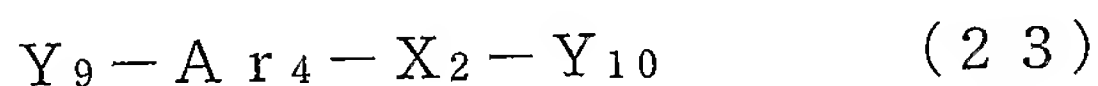
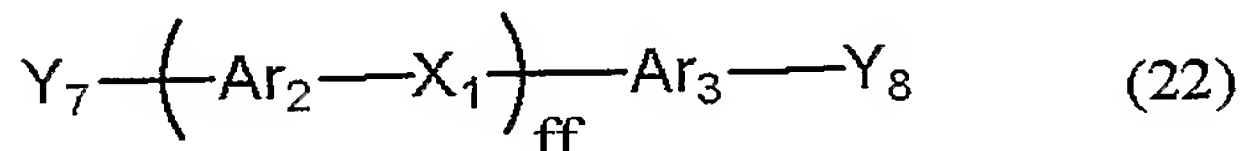
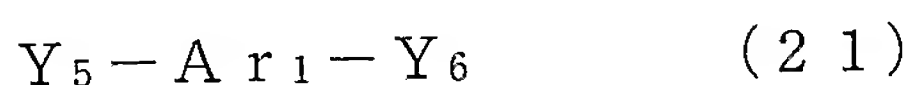
式 (14) が式 (14-1)、(14-2)、(14-3) または (14-4)



〔式中、 R_{r1} 、 R_{s1} 、 R_{r2} 、 R_{s2} 、 R_{r3} 、 R_{s3} 、 R_{r4} および R_{s4} はそれぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1 価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を表し、 a は 0 ～ 3 の整数を表し、 b は 0 ～ 5 の整数を表し、 R_{r1} 、 R_{s1} 、 R_{r2} 、 R_{s2} 、 R_{r3} 、 R_{s3} 、 R_{r4} および R_{s4} がそれぞれ複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。 R_{y1} 、 R_{z1} 、 R_{y2} 、 R_{z2} 、 R_{y3} 、 R_{z3} 、 R_{y4} および R_{z4} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1 価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を表し、 R_{y1} と R_{z1} 、 R_{y2} と R_{z2} 、 R_{y3} と R_{z3} 、 R_{y4} と R_{z4} はそれぞれ互いに結合して環を形成していてもよい。 Y_{t1} 、 Y_{u1} 、 Y_{t2} 、 Y_{u2} 、 Y_{t3} 、 Y_{u3} 、 Y_{t4} および Y_{u4} はそれぞれ独立に重合に関与する置換基を表す。〕であることを特徴とする請求項 45 に記載の製造方法。

【請求項 47】

上記式 (14) で示される化合物に加えて、下記式 (21) ～ (24) のいずれかで示される化合物を原料として用いて重合させることを特徴とする請求項 45 または 46 に記載の製造方法。



〔式中、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 、 ff 、 X_1 、 X_2 および X_3 は前記と同じ意味を表す。 Y_5 、 Y_6 、 Y_7 、 Y_8 、 Y_9 、 Y_{10} 、 Y_{11} および Y_{12} はそれぞれ独立に重合に関与する置換基を表す。〕

【請求項 48】

上記式 (14)、上記式 (15-1)、上記式 (21) ～ (24) に加えて下記式 (25)、(27) で示される化合物を原料として用いて重合させることを特徴とする請求項 42 ～ 44 のいずれかに記載の高分子化合物の製造方法。



(E_1 、 E_2 は 1 価の複素環、置換基を有するアリール基、1 価の芳香族アミン基を表し、 Y_{13} 、 Y_{14} はそれぞれ独立に重合に関与する置換基を表す。)

【請求項 49】

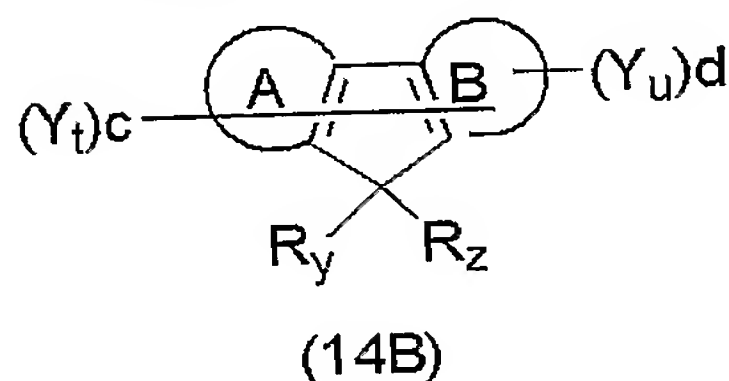
重合に関与する置換基がそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基およびアリールアルキルスルホネート基から選ばれ、ニッケルゼロ価錯体存在下で重合することを特徴とする請求項 45 ～ 48 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 50】

重合に関与する置換基がそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、 $-B(OH)_2$ 、またはホウ酸エステル基から選ばれ、全原料化合物が有するハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基およびアリールアルキルスルホネート基のモル数の合計と、 $-B(OH)_2$ およびホウ酸エステル基のモル数の合計の比が実質的に 1 であり、ニッケルまたはパラジウム触媒を用いて重合することを特徴とする請求項 45～48 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 51】

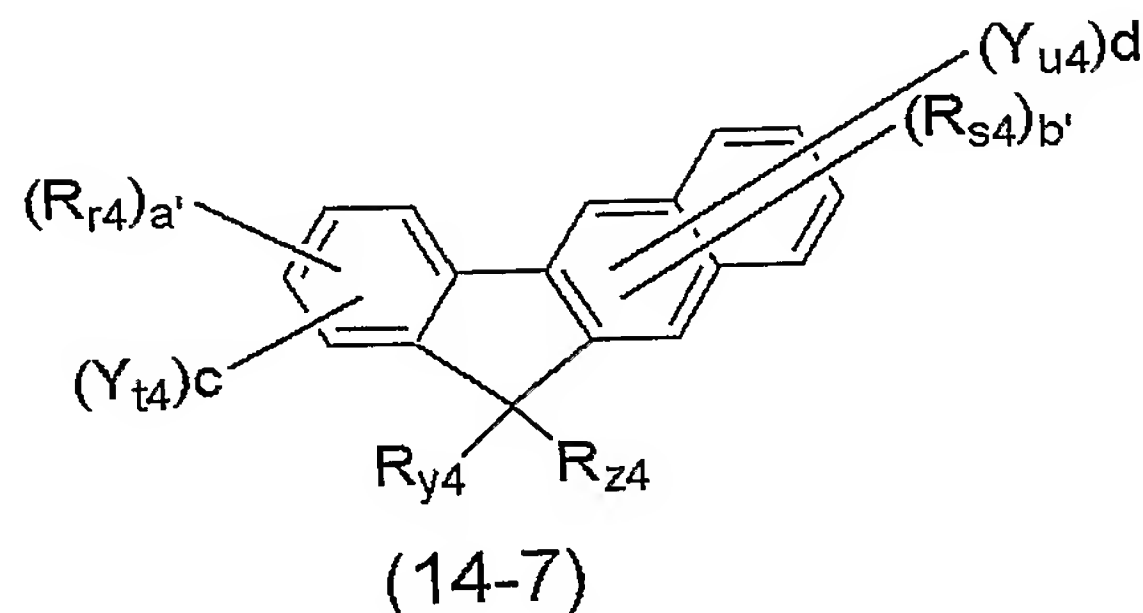
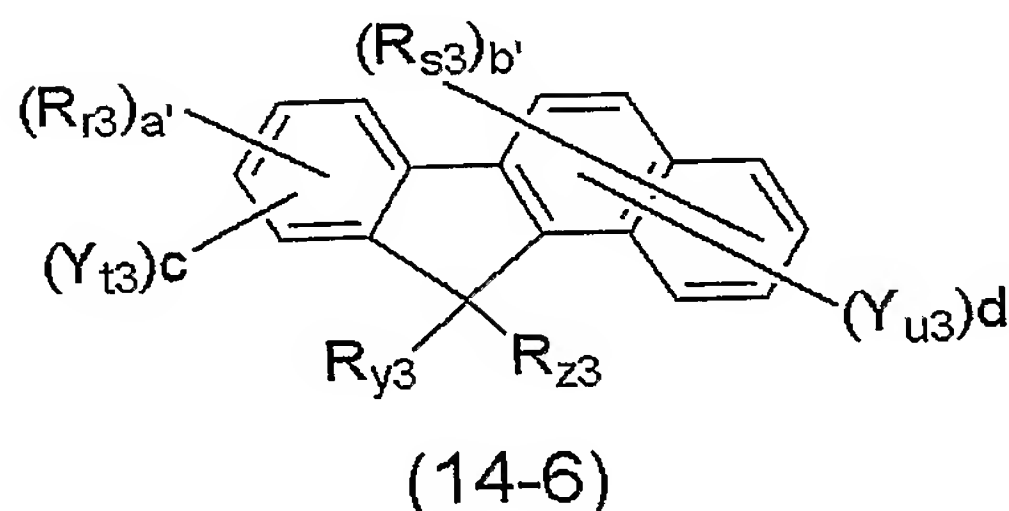
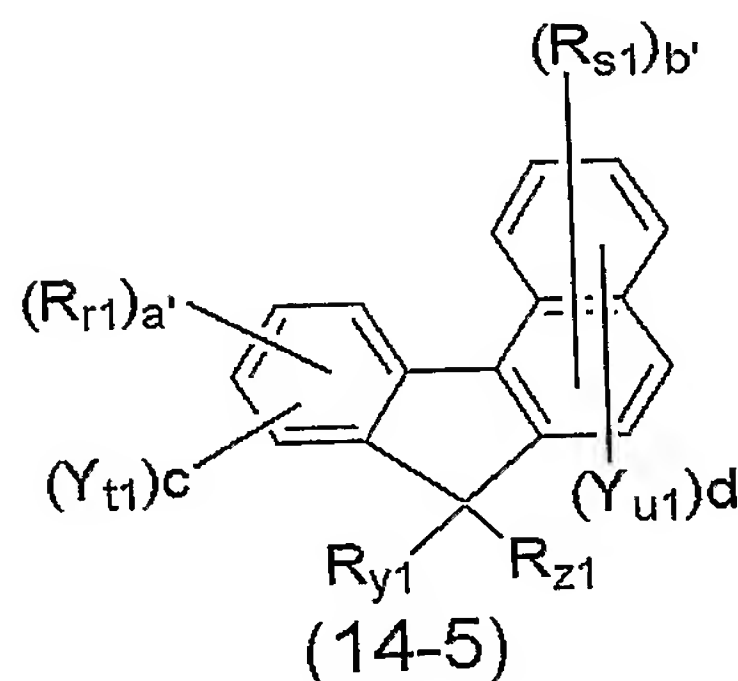
下記式 (14B)



〔式中、 R_y 、 R_z 、 Y_t 、 Y_u はそれぞれ前記と同様の意味を表す。 c は 0～3 の整数を表し、 d は 0～5 の整数を表し、かつ $3 \leq c + d \leq 6$ を満たす整数を表す。〕で示される化合物を原料の一つとして用いて重合させることを特徴とする請求項 1～44 のいずれかに記載の高分子化合物の製造方法。

【請求項 52】

下記式 (14-5)、(14-6) または (14-7) のいずれかで示される化合物を原料の一つとして用いて重合させることを特徴とする請求項 51 に記載の製造方法。



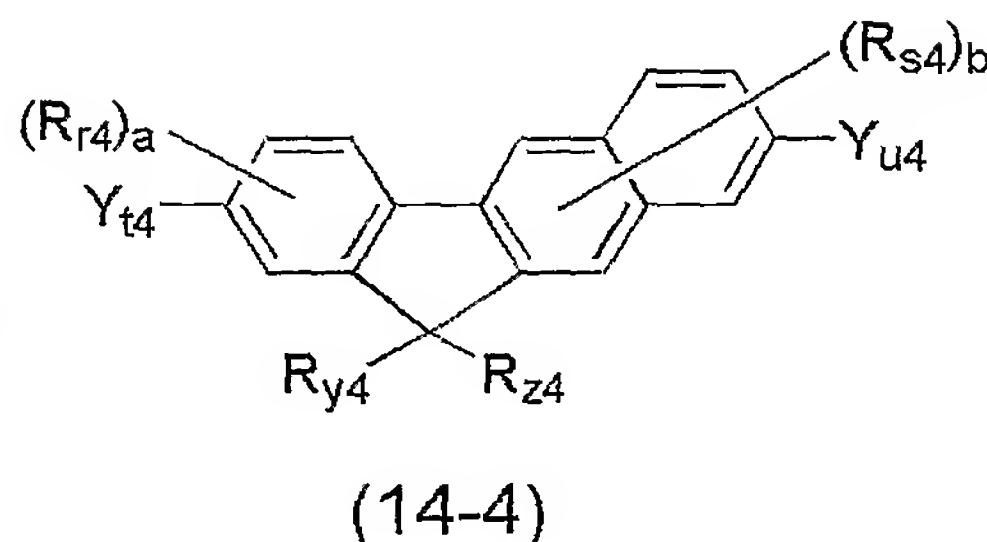
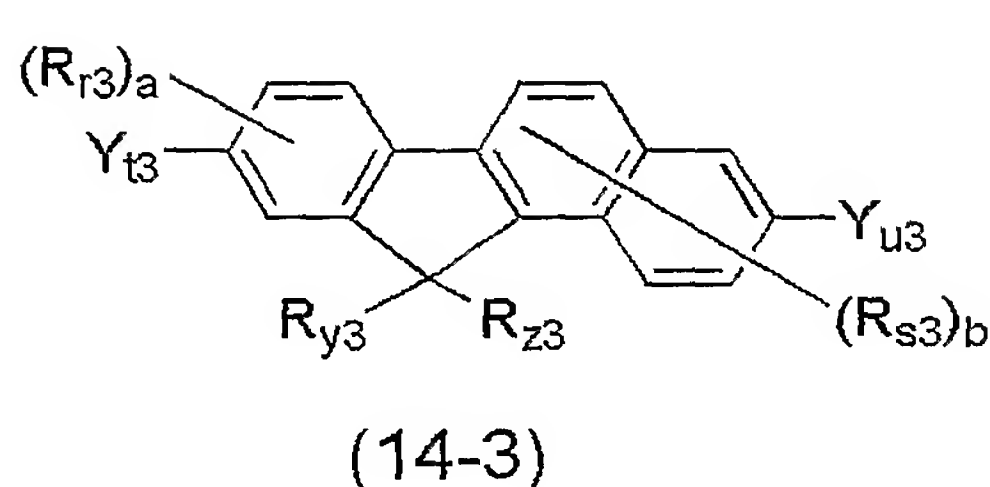
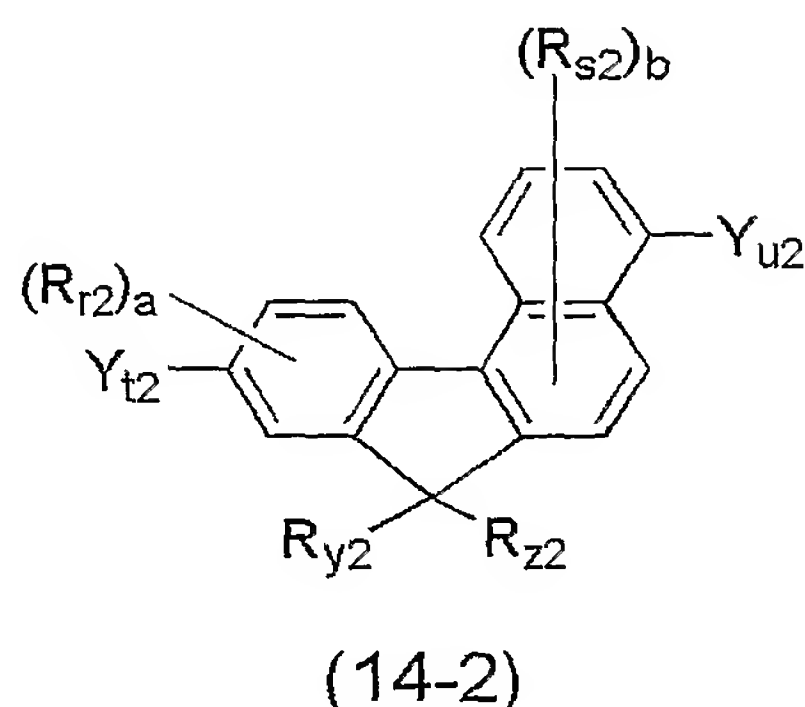
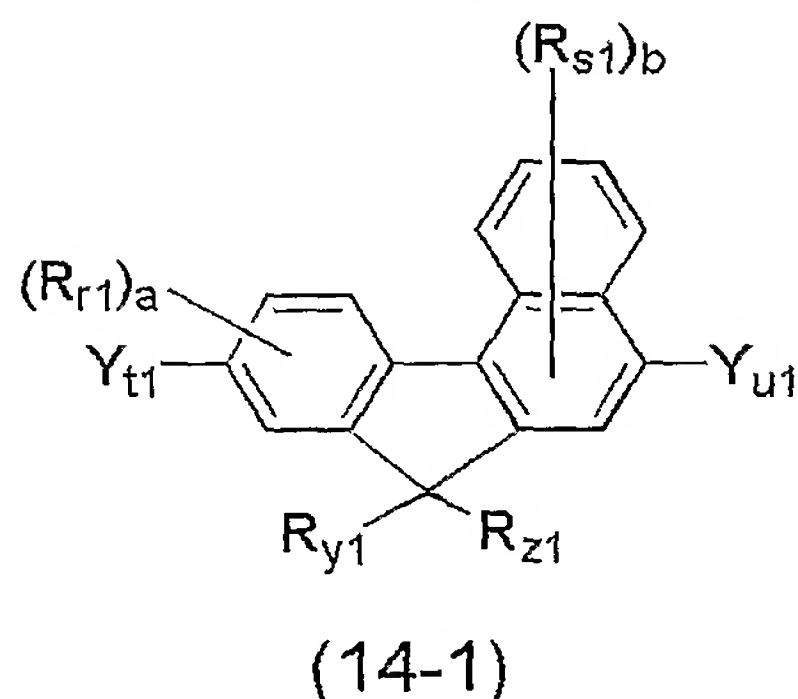
〔式中、 R_{r1} 、 R_{s1} 、 R_{r2} 、 R_{s2} 、 R_{r3} 、 R_{s3} 、 R_{r4} 、 R_{s4} 、 R_{y1} 、 R_{z1} 、 R_{y2} 、 R_{z2} 、 R_{y3} 、 R_{z3} 、 R_{y4} 、 R_{z4} 、 Y_{t1} 、 Y_{u1} 、 Y_{t3} 、 Y_{u3} 、 Y_{t4} および Y_{u4} は前記と同じ意味を表し、 a' は 0～4 の整数を表し、 b' は 0～5 の整数を表し、 c は 0～3 の整数を表し、 d は 0～5 の整数を表し、 $a' + c \leq 4$ 、 $b' + d \leq 6$ 、 $3 \leq c + d \leq 6$ である。 R_{r1} 、 R_{s1} 、 R_{r2} 、 R_{s2} 、 R_{r3} 、 R_{s3} 、 R_{r4} 、 R_{s4} 、 R_{y1} 、 R_{z1} 、 Y_{t1} 、 Y_{u1} 、 Y_{t3} 、 Y_{u3} 、 Y_{t4} および Y_{u4} がそれぞれ複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。〕

【請求項 53】

上記式 (14B) で示されることを特徴とする化合物。

【請求項 54】

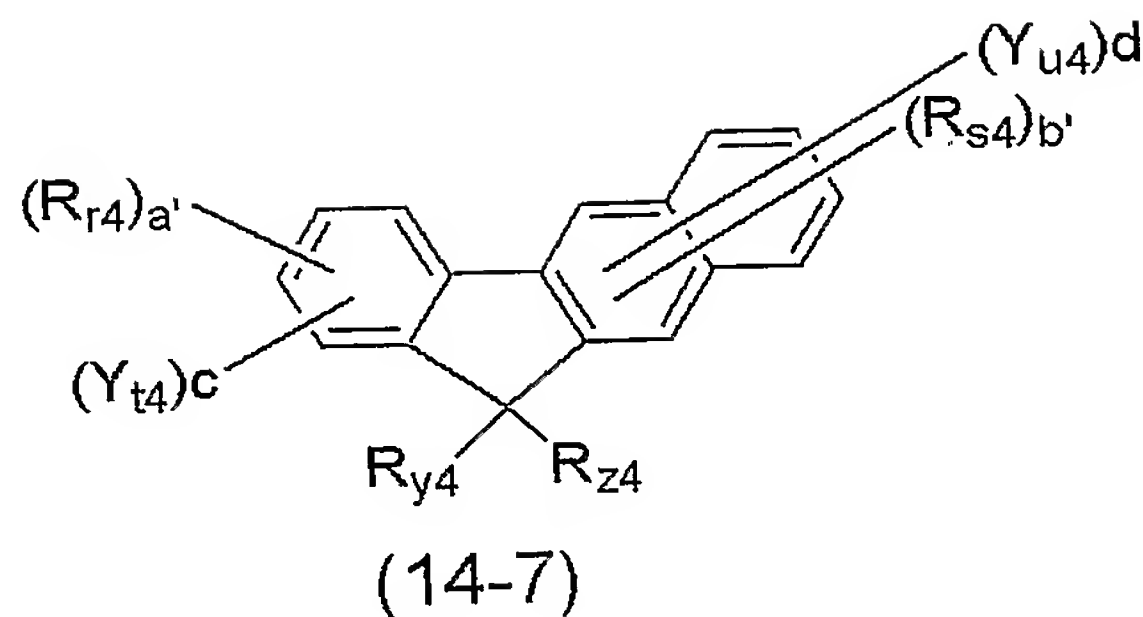
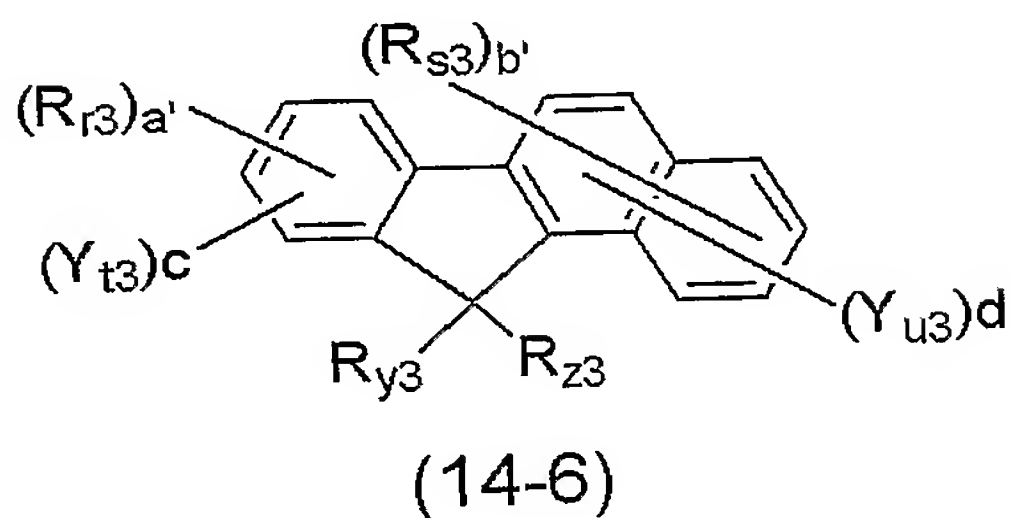
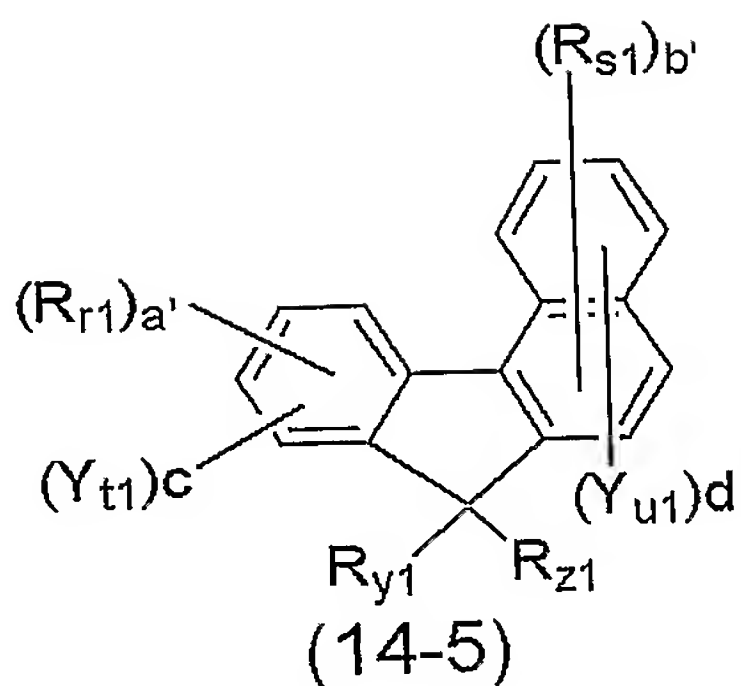
下記式 (14-1)、(14-2)、(14-3) または (14-4) で示されることを特徴とする化合物。



〔式中、 R_{r1} 、 R_{s1} 、 R_{r2} 、 R_{s2} 、 R_{r3} 、 R_{s3} 、 R_{r4} および R_{s4} はそれぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を表し、 a は 0～3 の整数を表し、 b は 0～5 の整数を表し、 R_{r1} 、 R_{s1} 、 R_{r2} 、 R_{s2} 、 R_{r3} 、 R_{s3} 、 R_{r4} および R_{s4} がそれぞれ複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。 R_{y1} 、 R_{z1} 、 R_{y2} 、 R_{z2} 、 R_{y3} 、 R_{z3} 、 R_{y4} および R_{z4} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を表し、 R_{y1} と R_{z1} 、 R_{y2} と R_{z2} 、 R_{y3} と R_{z3} 、 R_{y4} と R_{z4} はそれぞれ互いに結合して環を形成していてもよい。 Y_{t1} 、 Y_{u1} 、 Y_{t2} 、 Y_{u2} 、 Y_{t3} 、 Y_{u3} 、 Y_{t4} および Y_{u4} はそれぞれ独立に重合に関与し得る置換基を表す。〕

【請求項 55】

下記式 (14-5)、(14-6) または (14-7) で示されることを特徴とする化合物。



〔式中、 R_{r1} 、 R_{s1} 、 R_{r2} 、 R_{s2} 、 R_{r3} 、 R_{s3} 、 R_{r4} 、 R_{s4} 、 R_{y1} 、 R_{z1} 、 R_{y2} 、 R_{z2} 、 R_{y3} 、 R_{z3} 、 R_{y4} 、 R_{z4} 、 Y_{t1} 、 Y_{u1} 、 Y_{t3} 、 Y_{u3} 、 Y_{t4} および Y_{u4} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基およびアリールアルキルスルホネート基から選ばれることを特徴とする請求項51～55のいずれかに記載の化合物。〕

【請求項56】

重合に関与し得る置換基がそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基およびアリールアルキルスルホネート基から選ばれることを特徴とする請求項51～55のいずれかに記載の化合物。

【請求項57】

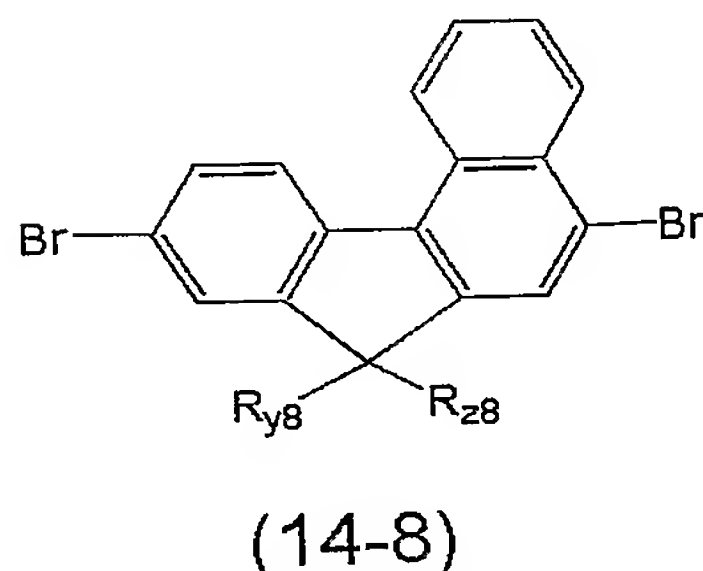
上記式(14-1)、(14-3)または(14-4)の Y_{t1} 、 Y_{u1} 、 Y_{t3} 、 Y_{u3} 、 Y_{t4} および Y_{u4} が臭素原子であることを特徴とする化合物。

【請求項58】

上記式(14-1)、(14-3)または(14-4)の a および b が0であることを特徴とする請求項57記載の化合物。

【請求項59】

下記式(14-8)で示される化合物。



〔式中、 R_{y8} および R_{z8} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基およびアリールアルキルスルホネート基から選ばれることを特徴とする請求項51～55のいずれかに記載の化合物。〕

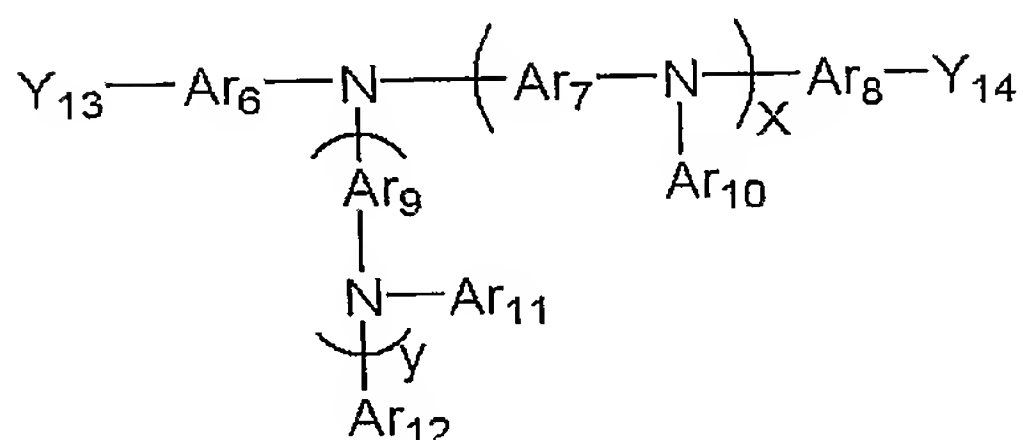
シロキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を表し、 R_{y8} と R_{z8} はそれぞれ互いに結合して環を形成していてもよい。]

【請求項 60】

重合に関与し得る置換基がそれぞれ独立に $-B(OH)_2$ 、またはホウ酸エステル基から選ばれることを特徴とする請求項 51～55 のいずれかに記載の化合物。

【請求項 61】

上記式(14)および下記式(15-1)で示される化合物を原料として用いて重合させることを特徴とする請求項 19～34、38～44 のいずれかに記載の高分子化合物の製造方法。



(15-1)

〔式中、 Ar_6 、 Ar_7 、 Ar_8 および Ar_9 はそれぞれ独立にアリーレン基または2価の複素環基を表す。 Ar_{10} 、 Ar_{11} および Ar_{12} はそれぞれ独立にアリール基、または1価の複素環基を表す。 Ar_6 、 Ar_7 、 Ar_8 、 Ar_9 、および Ar_{10} は置換基を有していてもよい。 x および y はそれぞれ独立に0または1を表し、 x および y はそれぞれ独立に0または正の整数を表し、 Y_{13} および Y_{14} はそれぞれ独立に縮合重合に関与する置換基を表す。〕

【請求項 62】

正孔輸送材料、電子輸送材料および発光材料から選ばれる少なくとも1種類の材料と請求項 1～44 のいずれかに記載の高分子化合物とを含有することを特徴とする組成物。

【請求項 63】

前記式(1)で示される繰り返し単位を含む高分子化合物を2種類以上含み、該高分子化合物の合計量が全体の50重量%以上であることを特徴とする高分子組成物。

【請求項 64】

前記式(1)で示される繰り返し単位のみからなる高分子化合物1種類以上と、前記式(1)で示される繰り返し単位を50モル%以上含む共重合体1種類以上とを含有することを特徴とする請求項 63 記載の高分子組成物。

【請求項 65】

前記式(1)で示される繰り返し単位を50モル%以上含む共重合体を2種類以上含み、該共重合体は、互いに異なる繰り返し単位も含むことを特徴とする請求項 63 記載の高分子組成物。

【請求項 66】

前記式(1)で示される繰り返し単位を50モル%以上含む共重合体を2種類以上含み、該共重合体は、互いに共重合比は異なっているが、同一の繰り返し単位の組み合わせからなることを特徴とする請求項 63 記載の高分子組成物。

【請求項 67】

前記式(1)で示される繰り返し単位のみからなる高分子化合物を2種類以上含むことを特徴とする請求項 63 記載の高分子組成物。

【請求項 68】

高分子組成物に含まれる少なくとも1種類の高分子化合物が、前記式(1)で示される繰り返し単位を50モル%以上含む共重合体であり、該共重合体は前記式(13)で示される繰り返し単位も含み、かつ前記式(1)で示される繰り返し単位と、前記式(13)の

繰り返し単位のマール比が、99:1~50:50であることを特徴とする請求項63~66のいずれかに記載の高分子組成物。

【請求項69】

前記式(1)で示される繰り返し単位のみからなる高分子化合物1種類以上と、前記式(1)で示される繰り返し単位を50モル%以上含む、共重合体1種類以上とを含む高分子組成物であり、該共重合体が前記式(1)で示される繰り返し単位と前記式(13)で示される繰り返し単位からなり、かつ前記式(1)で示される繰り返し単位と前記式(13)で示される繰り返し単位とのマール比が90:10~50:50であることを特徴とする請求項63、64または68に記載の高分子組成物。

【請求項70】

前記式(1)で示される繰り返し単位と前記式(13)で示される繰り返し単位とからなり、かつ前記式(1)で示される繰り返し単位と前記式(13)で示される繰り返し単位とのマール比が99:1~90:10である共重合体と、前記式(1)で示される繰り返し単位と前記式(13)で示される繰り返し単位とからなり、かつ前記式(1)で示される繰り返し単位と前記式(13)で示される繰り返し単位とのマール比が80:20~50:50である共重合体とを含むことを特徴とする請求項63、65または66に記載の高分子組成物。

【請求項71】

請求項1~44のいずれかに記載の高分子化合物を含有することを特徴とする溶液。

【請求項72】

請求項62~70のいずれかに記載の高分子組成物を含有することを特徴とする溶液。

【請求項73】

2種類以上の有機溶媒を含有することを特徴とする請求項71または72に記載の溶液。

【請求項74】

ベンゼン環を少なくとも1個以上含む構造を有し、かつ融点が0℃以下、沸点が100℃以上である有機溶媒を含有することを特徴とする請求項71~73のいずれかに記載の溶液。

【請求項75】

アニソール、キシレン、シクロヘキシルベンゼン、ビスクロヘキシルから選ばれる有機溶媒のうち少なくとも1種類以上の有機溶媒を含有することを特徴とする請求項71~74のいずれかに記載の溶液。

【請求項76】

最も沸点が高い溶媒が全溶媒の重量の40~90wt%である請求項71~75のいずれかに記載の溶液。

【請求項77】

溶液中の高分子化合物の濃度が0.5~2.0wt%であることを特徴とする請求項71~76のいずれかに記載の溶液。

【請求項78】

上記式(16)で示される繰り返し単位のみからなる高分子化合物と上記式(16)で示される繰り返し単位および上記式(17)で示される繰り返し単位からなる高分子化合物を含む請求項71~77のいずれかに記載の溶液。

【請求項79】

粘度が25℃において1~20mPa・sであることを特徴とする請求項71~78のいずれかに記載の溶液。

【請求項80】

さらに粘度および/または表面張力を調整するための添加剤を含有することを特徴とする請求項71~79のいずれかに記載の溶液。

【請求項81】

さらに酸化防止剤を含有することを特徴とする請求項71~80のいずれかに記載の

【請求項82】

溶媒の溶解度パラメータと、高分子化合物との溶解度パラメータとの差が10以下であることを特徴とする71～80のいずれかに記載の溶液。

【請求項83】

請求項1～44のいずれかに記載の高分子化合物、または請求項62～70のいずれかに記載の高分子組成物を含有する発光性薄膜。

【請求項84】

発光の量子収率が50%以上であることを特徴とする請求項83記載の発光性薄膜。

【請求項85】

請求項1～44のいずれかに記載の高分子化合物、または請求項62～70のいずれかに記載の高分子組成物を含有する導電性薄膜。

【請求項86】

表面抵抗が $1\text{ K}\Omega/\square$ 以下であることを特徴とする請求項85記載の導電性薄膜。

【請求項87】

請求項1～44のいずれかに記載の高分子化合物、または請求項62～70のいずれかに記載の高分子組成物を含有する有機半導体薄膜。

【請求項88】

電子移動度または正孔移動度のいずれか大きいほうが、 $10^{-5}\text{ cm}^2/\text{V}/\text{秒}$ 以上であることを特徴とする請求項87記載の有機半導体薄膜。

【請求項89】

インクジェット法を用いることを特徴とする請求項83～88のいずれかに記載の薄膜の製膜方法。

【請求項90】

陽極および陰極からなる電極間に、有機層を有し、該有機層が請求項1～44のいずれかに記載の高分子化合物、または請求項62～70のいずれかに記載の高分子組成物を含有することを特徴とする高分子発光素子。

【請求項91】

有機層が発光層であることを特徴とする請求項90記載の高分子発光素子。

【請求項92】

発光層がさらに正孔輸送材料、電子輸送材料または発光材料を含むことを特徴とする請求項91記載の高分子発光素子。

【請求項93】

陽極および陰極からなる電極間に、発光層と電荷輸送層とを有し、該電荷輸送層が請求項1～44のいずれかに記載の高分子化合物、または請求項62～70のいずれかに記載の高分子組成物を含有することを特徴とする高分子発光素子。

【請求項94】

陽極および陰極からなる電極間に、発光層と電荷輸送層とを有し、該電荷輸送層と電極との間に電荷注入層を有し、該電荷注入層が請求項1～44のいずれかに記載の高分子化合物、または請求項62～70のいずれかに記載の高分子組成物を含有することを特徴とする請求項90記載の高分子発光素子。

【請求項95】

陽極と陰極との間に3.5V以上の電圧を印加したときの最大外部量子収率が1%以上であることを特徴とする請求項90～94のいずれかに記載の高分子発光素子。

【請求項96】

請求項90～95のいずれかに記載の高分子発光素子を用いたことを特徴とする面状光源。

【請求項97】

請求項90～95のいずれかに記載の高分子発光素子を用いたことを特徴とするセグメント表示装置。

【請求項98】

請求項90～95のいずれかに記載の高分子発光素子を用いたことを特徴とするドット

マトリックス表示装置。

【請求項 9 9】

請求項 9 0 ～ 9 5 のいずれかに記載の高分子発光素子をバックライトとすることを特徴とする液晶表示装置。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高分子化合物およびそれを用いた高分子発光素子

【技術分野】

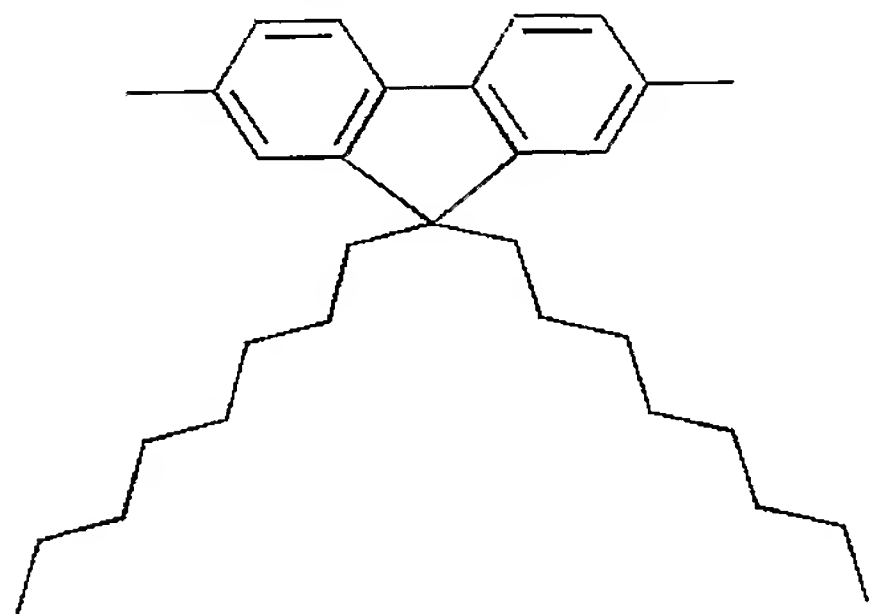
【0001】

本発明は、高分子化合物およびそれを用いた高分子発光素子に関する。

【背景技術】

【0002】

高分子量の発光材料や電荷輸送材料は低分子量のそれらとは異なり溶媒に可溶で塗布法により発光素子における有機層を形成できることから種々検討されており、その例として、繰り返し単位として、シクロペンタジエン環に、2個のベンゼン環が縮合した下の構造を有する高分子化合物が知られている（例えば、非特許文献1、特許文献1）。



【0003】

【非特許文献1】 Advanced Materials 1999年9巻10号
798頁

【特許文献1】 国際公開第99/54385号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら上記の高分子化合物は、その耐熱性、蛍光強度等が必ずしも十分でないという問題があった。

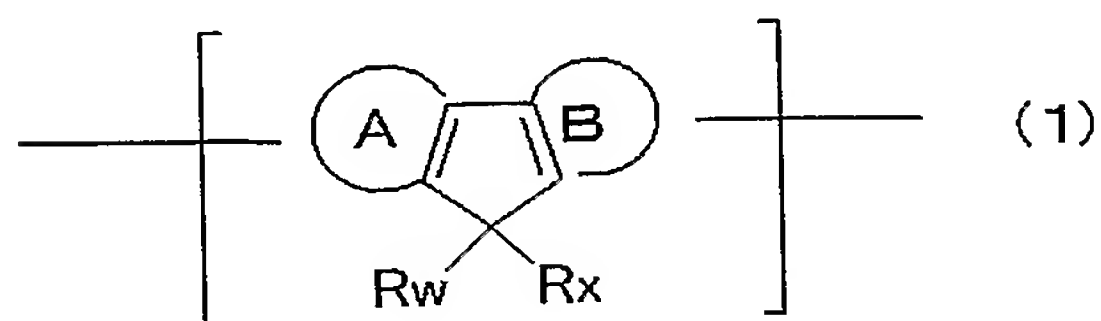
本発明の目的は、発光材料や電荷輸送材料として有用で、耐熱性、蛍光強度等に優れた高分子化合物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、繰り返し単位として、シクロペンタジエン環に、2個の芳香族炭化水素環が縮合した構造を有し、該芳香族炭化水素環の少なくとも1つが複数個のベンゼン環が縮合した芳香族炭化水素環である高分子化合物が発光材料や電荷輸送材料として有用で、耐熱性、蛍光強度等に優れることを見出し、本発明を完成した。

即ち本発明は、下記式（1）で示される繰り返し単位を含むことを特徴とする高分子化合物を提供するものである。



〔式中、A環およびB環はそれぞれ独立に、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環を表すが、A環およびB環の少なくとも1つが、複数個のベンゼン環が縮合した芳香族炭

化水素環であり、2つの結合手はそれぞれA環および/またはB環上に存在し、R_wおよびR_xはそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基またはシアノ基を表し、R_wとR_xはそれぞれ互いに結合して環を形成していてもよい。]

【発明の効果】

【0006】

本発明の高分子化合物は、発光材料や電荷輸送材料として有用で、耐熱性、蛍光強度等にすぐれる。したがって、本発明の高分子化合物を含む高分子LEDは、液晶ディスプレイのバックライトまたは照明用としての曲面状や平面状の光源、セグメントタイプの表示素子、ドットマトリックスのフラットパネルディスプレイなどに使用できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明の高分子化合物は上記式(1)で示される繰り返し単位を1種または2種以上含む。

【0008】

式中、A環およびB環はそれぞれ独立に置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環を表すが、その少なくとも1つが、複数個のベンゼン環が縮合した芳香族炭化水素環である。該芳香族炭化水素環はさらに炭化水素系縮合環状化合物が縮合していてもよい。本発明の高分子化合物のA環における芳香族炭化水素環とB環における芳香族炭化水素環とは互いに同じ環構造であっても異なる環構造であってもよいが、耐熱性、蛍光強度の観点から、A環における芳香族炭化水素環とB環における芳香族炭化水素環とは互いに異なる環構造の芳香族炭化水素環であることが好ましい。

【0009】

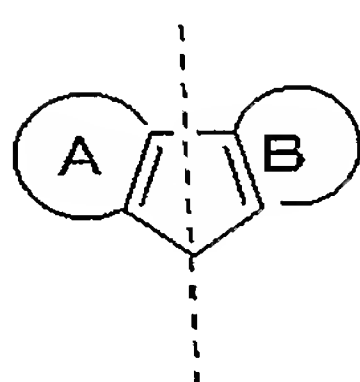
芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環単独または複数個のベンゼン環が縮合したものが好ましく、その例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、テトラセン環、ペンタセン環、ピレン環、フェナントレン環等の芳香族炭化水素環が挙げられ、好ましくはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環が挙げられる。

【0010】

A環とB環との組合せとして、好ましくはベンゼン環とナフタレン環、ベンゼン環とアントラセン環、ベンゼン環とフェナントレン環、ナフタレン環とアントラセン環、ナフタレン環とフェナントレン環、アントラセン環とフェナントレン環の組合せが挙げられ、ベンゼン環とナフタレン環の組み合わせがより好ましい。

【0011】

なお、A環における芳香族炭化水素環とB環における芳香族炭化水素環とは互いに異なる環構造であるとは、
式(1)における

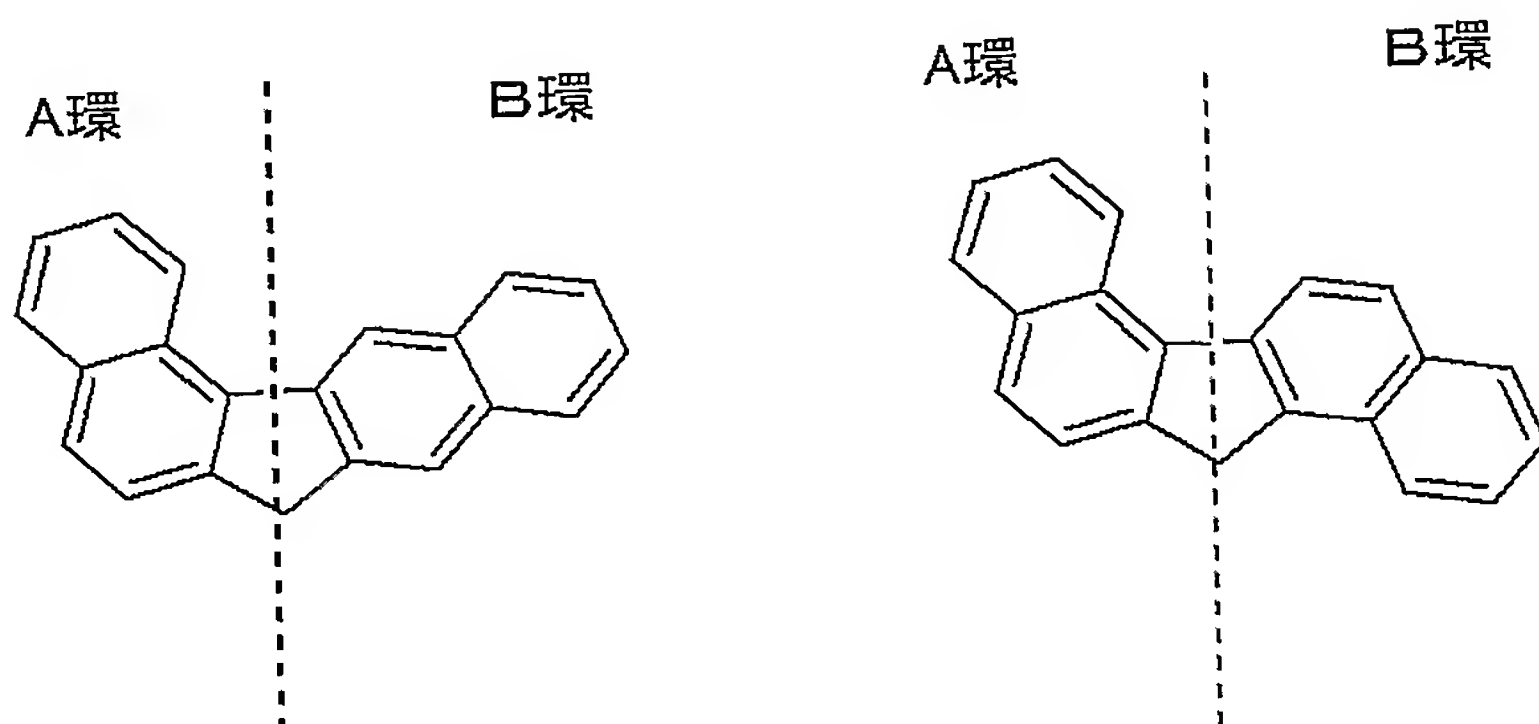


を平面構造式で表したときに、

A環における芳香族炭化水素環と、B環におけるそれとが、構造式の中央の5員環の頂点と、頂点に対向する辺の中点とを結んだ対称軸(点線)に対して非対称であることをいう

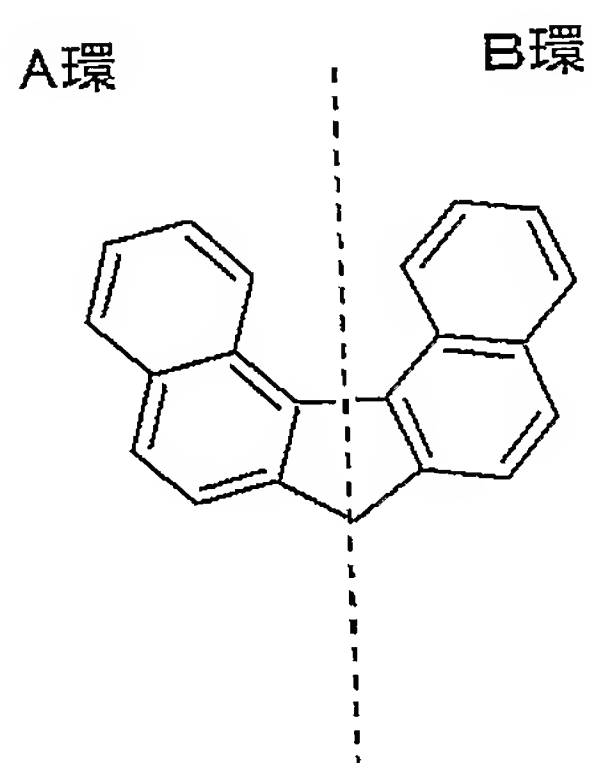
【0012】

例えば、A環およびB環がナフタレン環である場合、



の場合にはA環とB環とは環構造が異なる。

一方、A環およびB環がナフタレン環であっても、



の場合にはA環とB環とは環構造が同じである。

【0013】

芳香族炭化水素環が置換基を有する場合、置換基が、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基およびシアノ基から選ばれるものであることが好ましい。

【0014】

ここに、アルキル基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数が通常1～20程度、好ましくは炭素数3～20であり、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、イソアミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、3,7-ジメチルオクチル基、ラウリル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基などが挙げられ、ペンチル基、イソアミル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、3,7-ジメチルオクチル基が好ましい。

【0015】

アルコキシ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数が通常1～20程度、好ましくは炭素数3～20であり、その具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、*i*-プロピルオキシ基、ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルオキシ基、ラウリルオキシ基、トリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、パーフルオロブトキシ基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、メトキシメチルオキシ基、2-メトキシエチルオキシ基などが挙げられ、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルオキシ基が好ましい。

【0016】

アルキルチオ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数が通常1～20程度、好ましくは炭素数3～20であり、その具体例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、*i*-プロピルチオ基、ブチルチオ基、*i*-ブチルチオ基、*t*-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、3, 7-ジメチルオクチルチオ基、ラウリルチオ基、トリフルオロメチルチオ基などが挙げられ、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、デシルチオ基、3, 7-ジメチルオクチルチオ基が好ましい。

【0017】

アリール基は、芳香族炭化水素から、水素原子1個を除いた原子団であり、縮合環をもつもの、独立したベンゼン環または縮合環2個以上が直接またはビニレン等の基を介して結合したものも含まれる。アリール基は、炭素数が通常6～60程度、好ましくは7～48であり、その具体例としては、フェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基($C_1 \sim C_{12}$ は、炭素数1～12であることを示す。以下も同様である。)、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、ペンタフルオロフェニル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基が好ましい。 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシとして具体的には、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、*i*-プロピルオキシ、ブトキシ、*i*-ブトキシ、*t*-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、シクロヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、3, 7-ジメチルオクチルオキシ、ラウリルオキシなどが例示される。

$C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基として具体的にはメチルフェニル基、エチルフェニル基、ジメチルフェニル基、プロピルフェニル基、メシチル基、メチルエチルフェニル基、*i*-プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、*i*-ブチルフェニル基、*t*-ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、イソアミルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、ドデシルフェニル基などが例示される。

【0018】

アリールオキシ基は、炭素数が通常6～60程度、好ましくは7～48であり、その具体例としては、フェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、ペンタフルオロフェニルオキシ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェノキシ基が好ましい。

$C_1 \sim C_{12}$ アルコキシとして具体的には、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、*i*-プロピルオキシ、ブトキシ、*i*-ブトキシ、*t*-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、シクロヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、3, 7-ジメチルオクチルオキシ、ラウリルオキシなどが例示される。

$C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェノキシ基として具体的にはメチルフェノキシ基、エチルフェノ

キシ基、ジメチルフェノキシ基、プロピルフェノキシ基、1,3,5-トリメチルフェノキシ基、メチルエチルフェノキシ基、i-プロピルフェノキシ基、ブチルフェノキシ基、i-ブチルフェノキシ基、t-ブチルフェノキシ基、ペンチルフェノキシ基、イソアミルフェノキシ基、ヘキシルフェノキシ基、ヘプチルフェノキシ基、オクチルフェノキシ基、ノニルフェノキシ基、デシルフェノキシ基、ドデシルフェノキシ基などが例示される。

【0019】

アリールチオ基は、炭素数が通常3~60程度であり、その具体例としては、フェニルチオ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルチオ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニルチオ基、1-ナフチルチオ基、2-ナフチルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルチオ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニルチオ基が好ましい。

【0020】

アリールアルキル基は、炭素数が通常7~60程度、好ましくは7~48であり、その具体例としては、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基が好ましい。

【0021】

アリールアルコキシ基は、炭素数が通常7~60程度、好ましくは炭素数7~48であり、その具体例としては、フェニルメトキシ基、フェニルエトキシ基、フェニルブトキシ基、フェニルペンチロキシ基、フェニルヘキシロキシ基、フェニルヘプチロキシ基、フェニルオクチロキシ基などのフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基が好ましい。

【0022】

アリールアルキルチオ基は、炭素数が通常7~60程度、好ましくは炭素数7~48であり、その具体的としては、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ基が好ましい。

【0023】

アリールアルケニル基は、炭素数が通常8~60程度であり、その具体的としては、フェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基、1-ナフチル- $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基、2-ナフチル- $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基が好ましい。

【0024】

アリールアルキニル基は、炭素数が通常8~60程度であり、その具体的としては、フェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基、1-ナフチル- $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基、2-ナフチル- $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基が好ましい。

【0025】

置換アミノ基としては、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1個の複素環基から選ばれる1または2個の基で置換されたアミノ基があげられ、該アルキル基、

アリール基、アリールアルキル基または1価の複素環基は置換基を有していてもよい。置換アミノ基の炭素数は該置換基の炭素数を含めないで通常1~60程度、好ましくは炭素数2~48である。

具体的には、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、プロピルアミノ基、ジプロピルアミノ基、i-プロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ブチルアミノ基、i-ブチルアミノ基、t-ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、3,7-ジメチルオクチルアミノ基、ラウリルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、ジシクロペンチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ピロリジル基、ピペリジル基、ジトリフルオロメチルアミノ基フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、C₁~C₁₂アルコキシフェニルアミノ基、ジ(C₁~C₁₂アルコキシフェニル)アミノ基、ジ(C₁~C₁₂アルキルフェニル)アミノ基、1-ナフチルアミノ基、2-ナフチルアミノ基、ペンタフルオロフェニルアミノ基、ピリジルアミノ基、ピリダジニルアミノ基、ピリミジルアミノ基、ピラジルアミノ基、トリアジルアミノ基フェニル-C₁~C₁₂アルキルアミノ基、C₁~C₁₂アルコキシフェニル-C₁~C₁₂アルキルアミノ基、C₁~C₁₂アルキルフェニル-C₁~C₁₂アルキルアミノ基、ジ(C₁~C₁₂アルコキシフェニル-C₁~C₁₂アルキル)アミノ基、ジ(C₁~C₁₂アルキルフェニル-C₁~C₁₂アルキル)アミノ基、1-ナフチル-C₁~C₁₂アルキルアミノ基、2-ナフチル-C₁~C₁₂アルキルアミノ基などが例示される。

【0026】

置換シリル基としては、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1価の複素環基から選ばれる1、2または3個の基で置換されたシリル基があげられる。置換シリル基の炭素数は通常1~60程度、好ましくは炭素数3~48である。なお該アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1価の複素環基は置換基を有していてもよい。

具体的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリ-i-プロピルシリル基、ジメチル-i-プロピルシリル基、ジエチル-i-プロピルシリル基、t-ブチルシリルジメチルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、ヘプチルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、2-エチルヘキシルジメチルシリル基、ノニルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、3,7-ジメチルオクチルジメチルシリル基、ラウリルジメチルシリル基、フェニル-C₁~C₁₂アルキルシリル基、C₁~C₁₂アルコキシフェニル-C₁~C₁₂アルキルシリル基、C₁~C₁₂アルキルフェニル-C₁~C₁₂アルキルシリル基、1-ナフチル-C₁~C₁₂アルキルシリル基、2-ナフチル-C₁~C₁₂アルキルシリル基、フェニル-C₁~C₁₂アルキルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基、トリ-p-キシリルシリル基、トリベンジルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、t-ブチルジフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基などが例示される。

【0027】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が例示される。

【0028】

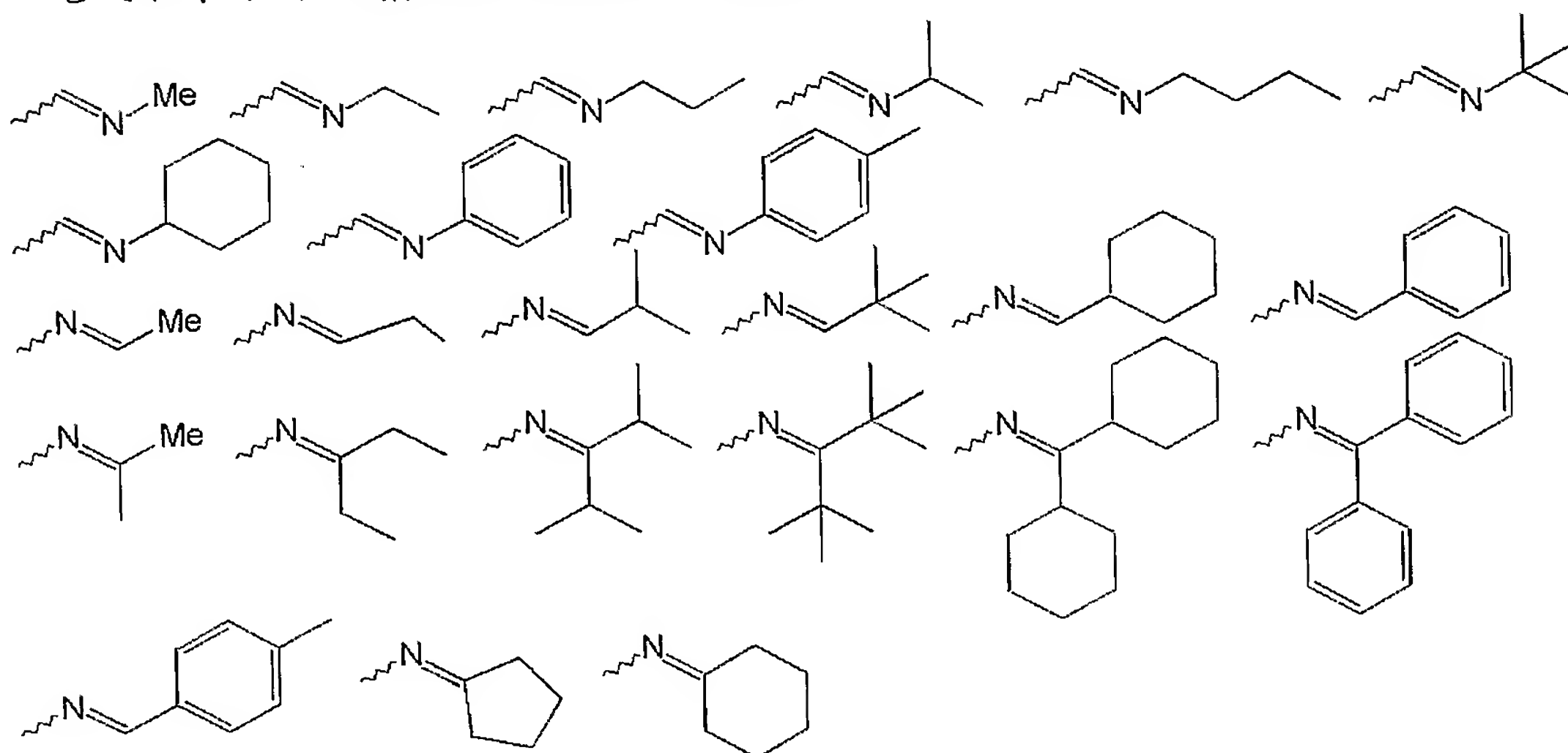
アシル基は、炭素数が通常2~20程度、好ましくは炭素数2~18であり、その具体例としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ピバロイル基、ベンゾイル基、トリフルオロアセチル基、ペンタフルオロベンゾイル基などが例示される。

【0029】

アシルオキシ基は、炭素数が通常2~20程度、好ましくは炭素数2~18であり、その具体例としては、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、トリフルオロアセチルオキシ基、ペンタフルオロベンゾイルオキシ基などが例示される。

【0030】

イミン残基は、炭素数 2 ～ 20 程度、好ましくは炭素数 2 ～ 18 であり、その具体例としては、以下の構造式で示される基などが例示される。

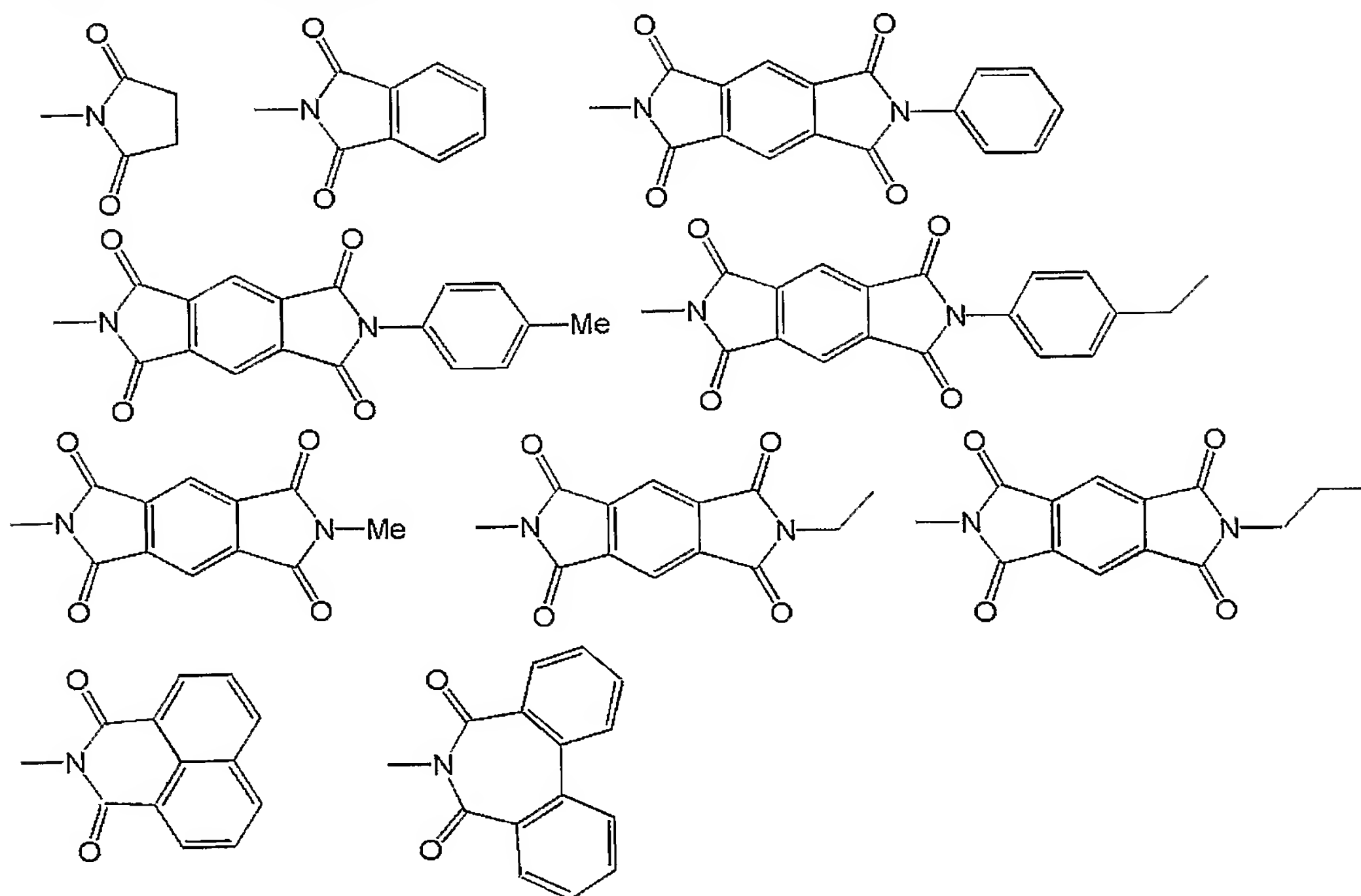


【 0 0 3 1 】

【0031】
アミド基は、炭素数が通常2～20程度、好ましくは炭素数2～18であり、その具体例としては、ホルムアミド基、アセトアミド基、プロピオアミド基、ブチロアミド基、ベンズアミド基、トリフルオロアセトアミド基、ペンタフルオロベンズアミド基、ジホルムアミド基、ジアセトアミド基、ジプロピオアミド基、ジブチロアミド基、ジベンズアミド基、ジトリフルオロアセトアミド基、ジペンタフルオロベンズアミド基、などが例示される。

【 0 0 3 2 】

【0032】
酸イミド基は、酸イミドからその窒素原子に結合した水素原子を除いて得られる残基が挙げられ、炭素数が4～20程度であり、具体的には以下に示す基などが例示される。



【 0 0 3 3 】

【0033】
1 価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子 1 個を除いた残りの原子団をいい、炭素数は通常 4 ～ 60 程度、好ましくは 4 ～ 20 である。なお、複素環基の炭素数には、置換基の炭素数は含まれない。ここに複素環化合物とは、環式構造をもつ有機化合物のうち、環を構成する元素が炭素原子だけでなく、酸素、硫黄、窒素、燐、硼素などのヘテロ原

子を環内に含むものをいう。具体的には、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジル基、ピペリジル基、キノリル基、イソキノリル基などが例示され、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジル基が好ましい。

【0034】

置換カルボキシル基としては、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1価の複素環基で置換されたカルボキシル基があげられ、炭素数が通常2~60程度、好ましくは炭素数2~48であり、その具体例としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、i-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、ヘキシロキシカルボニル基、シクロヘキシロキシカルボニル基、ヘプチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、2-エチルヘキシロキシカルボニル基、ノニルオキシカルボニル基、デシロキシカルボニル基、3, 7-ジメチルオクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基、ペンタフルオロエトキシカルボニル基、パーフルオロブトキシカルボニル基、パーフルオロヘキシルオキシカルボニル基、パーフルオロオクチルオキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、ナフトキシカルボニル基、ピリジルオキシカルボニル基、などが挙げられる。なお該アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1価の複素環基は置換基を有していてもよい。置換カルボキシル基の炭素数には該置換基の炭素数は含まれない。

【0035】

式(1)中、 R_w および R_x はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基またはシアノ基を表し、 R_w と R_x はそれぞれ互いに結合して環を形成していてもよい。

R_w および R_x における、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、置換アミノ基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、置換カルボキシル基の定義、具体例は、上記芳香族炭化水素環が置換基を有する場合の置換基におけるそれらの定義、具体例と同様である。

【0036】

R_w と R_x がそれぞれ結合して環を形成する場合、その環としては、置換基を有していてもよい $C_4 \sim C_{10}$ シクロアルキル環、 $C_4 \sim C_{10}$ シクロアルケニル環、 $C_4 \sim C_{10}$ 複素環が例示される。これらの環は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロゲン原子等で置換されていてもよい。

【0037】

シクロアルキル環としては、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノナン、シクロデカンなどが例示される。

【0038】

シクロアルケニル環は、二重結合を2つ以上するものも含みその具体例としては、シクロヘキセン環、シクロヘキサジエン環、シクロオクタトリエン環などが例示される。

【0039】

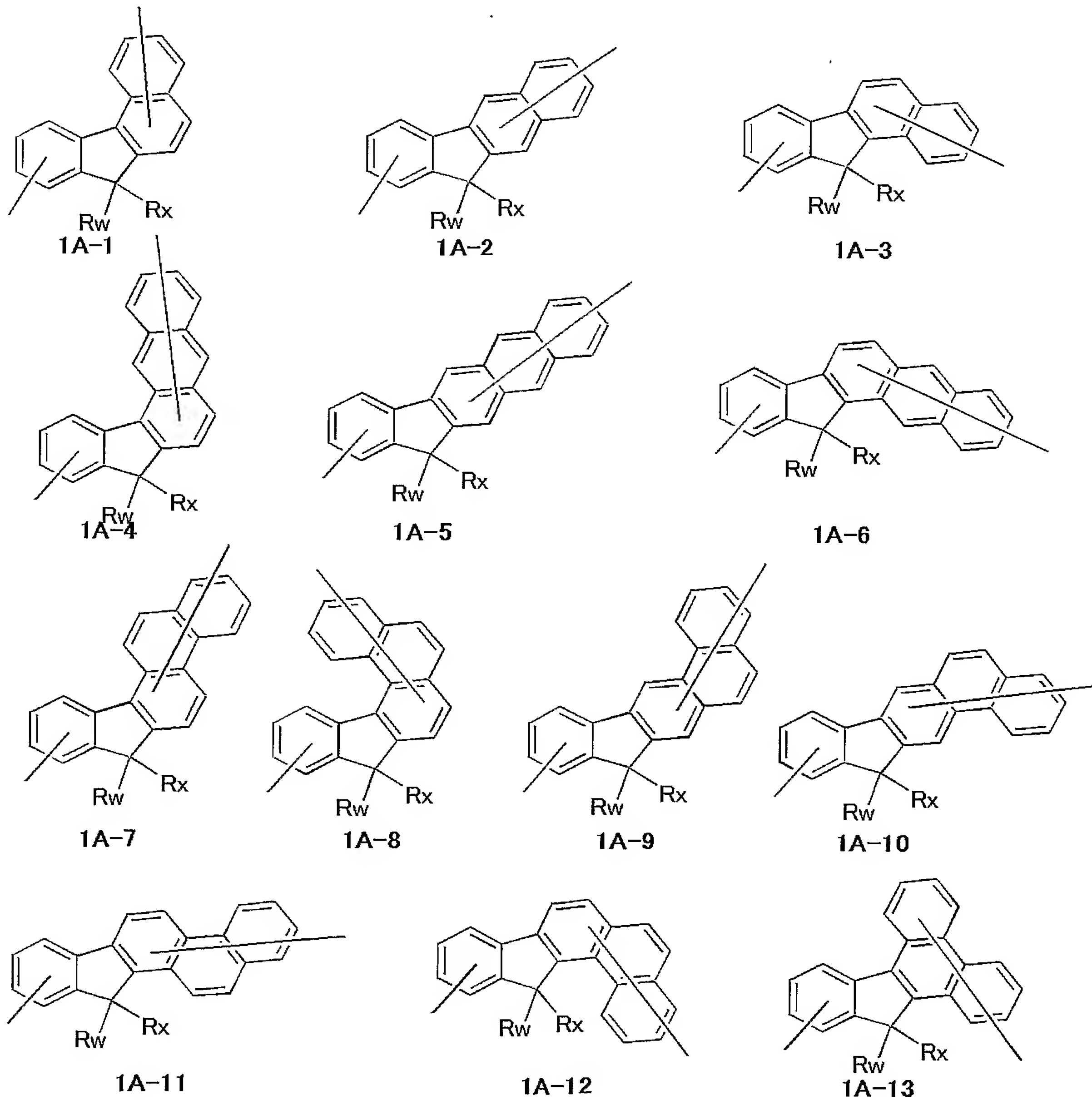
複素環としては、テトラヒドロフラン環、テトラヒドロチオフェン環、テトラヒドロインドール環、テトラヒドロキノリン環、ヘキサヒドロピリジン環、テトラヒドロイソキノリン環などが例示される。

【0040】

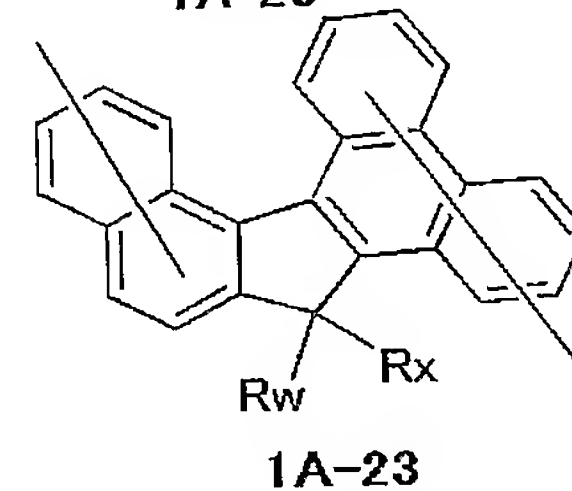
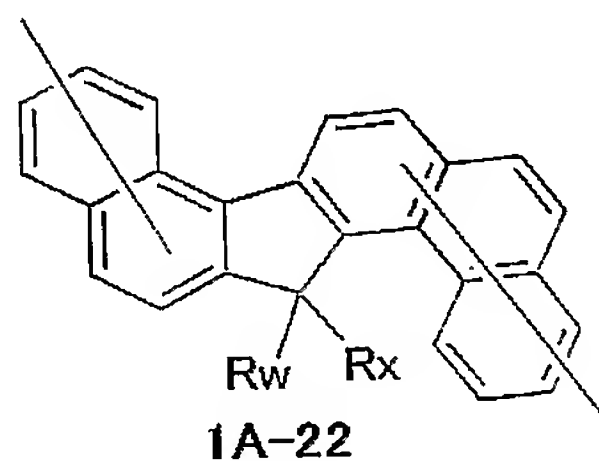
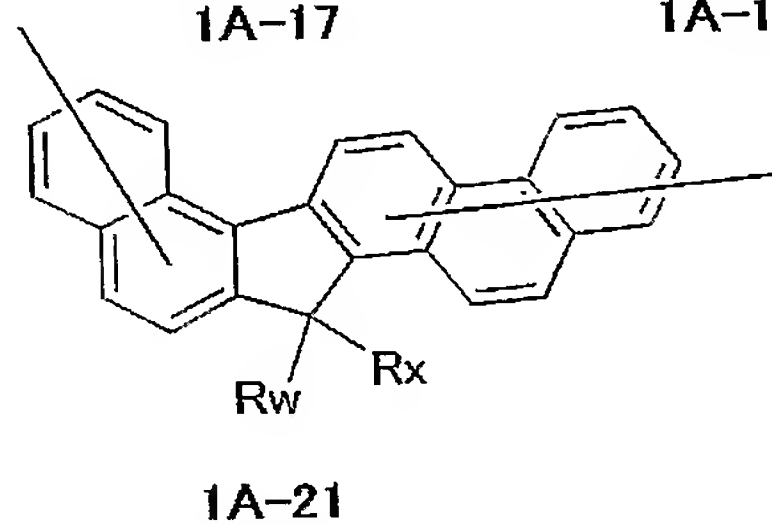
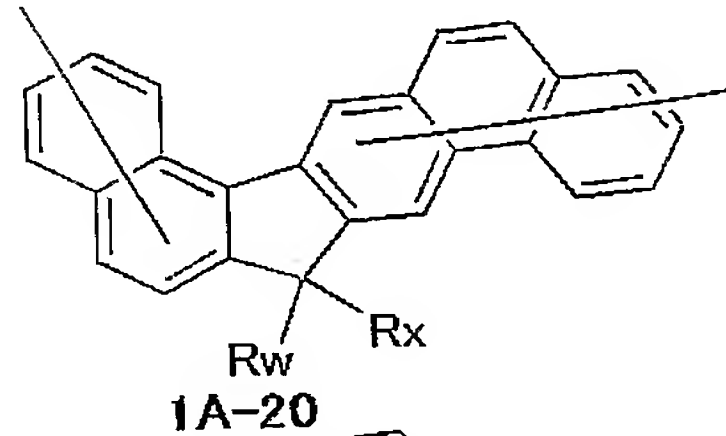
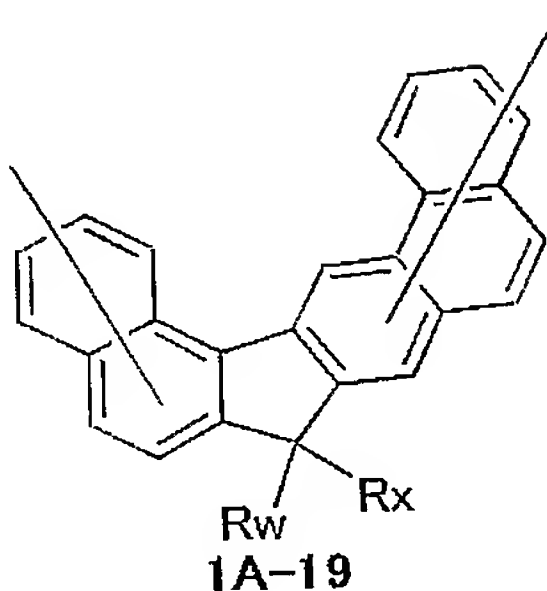
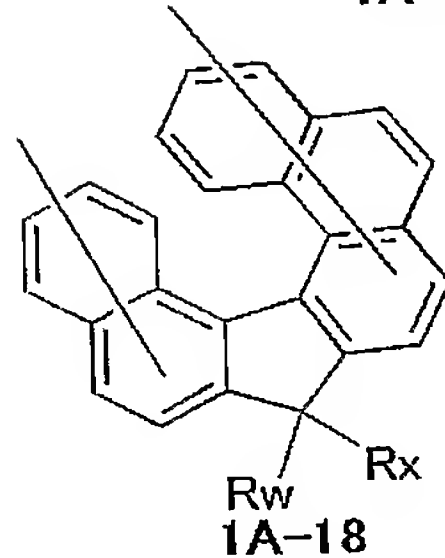
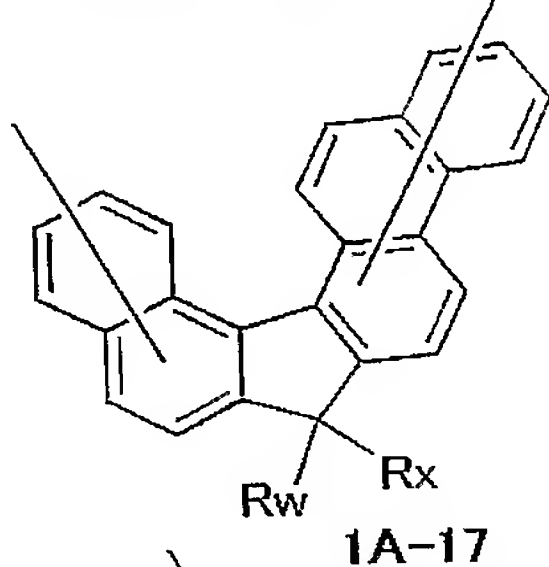
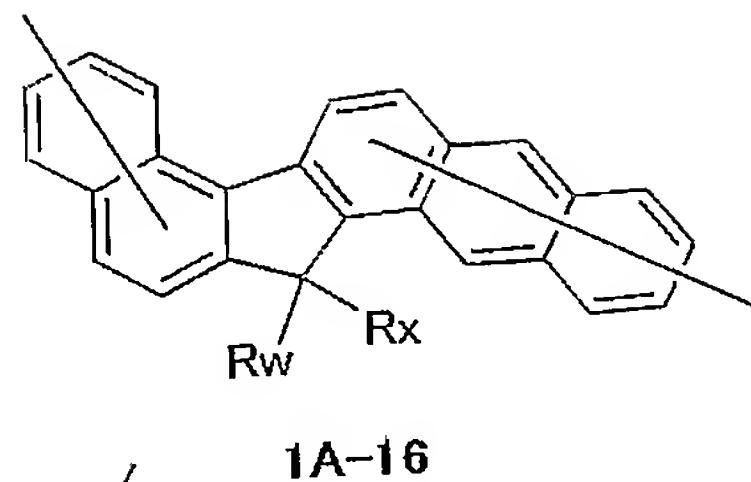
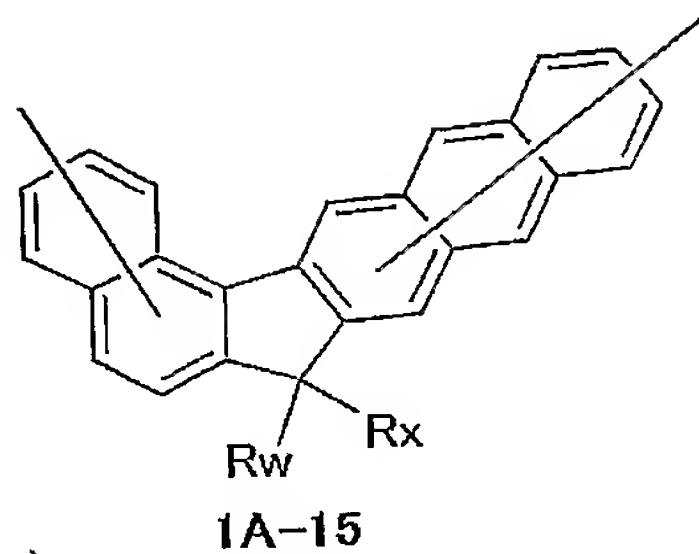
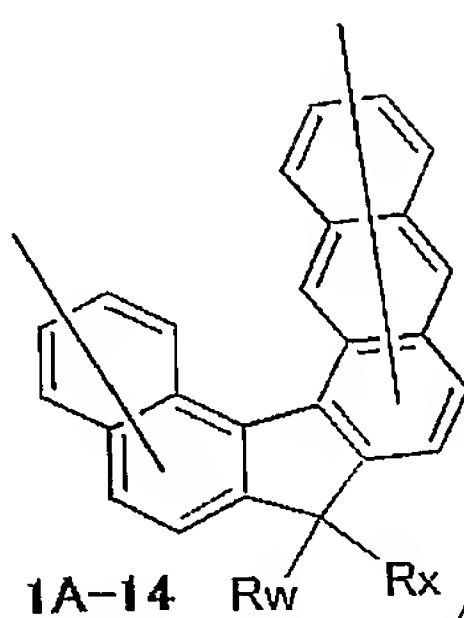
式(1)の繰り返し単位として、具体的には、以下のもの(1A-1~1A-64、1

B-1~1B-64、1C-1~1C-64)、以下のものに、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基およびシアノ基等の置換基を有するものが挙げられる
 なお、以下において、芳香族炭化水素環における結合手は、任意の位置をとり得ることを表す。

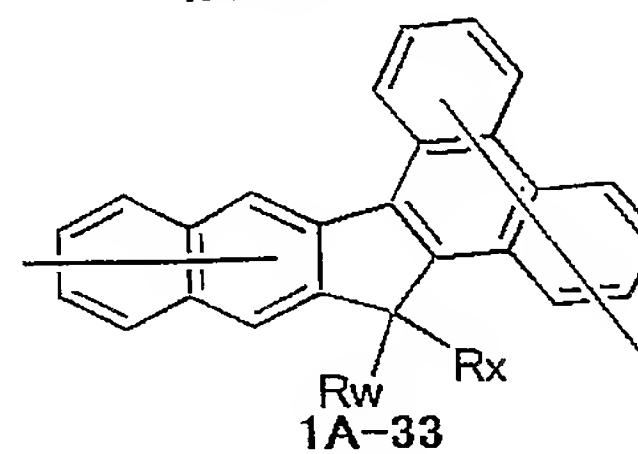
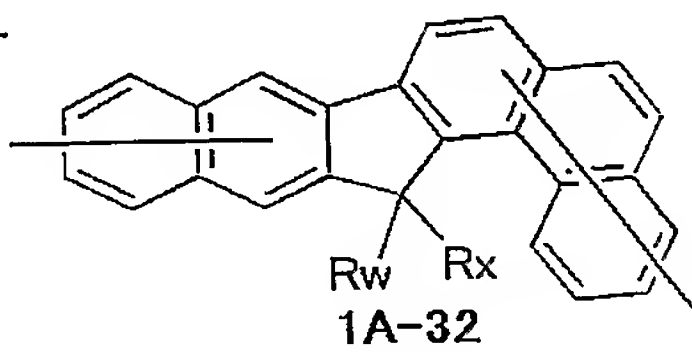
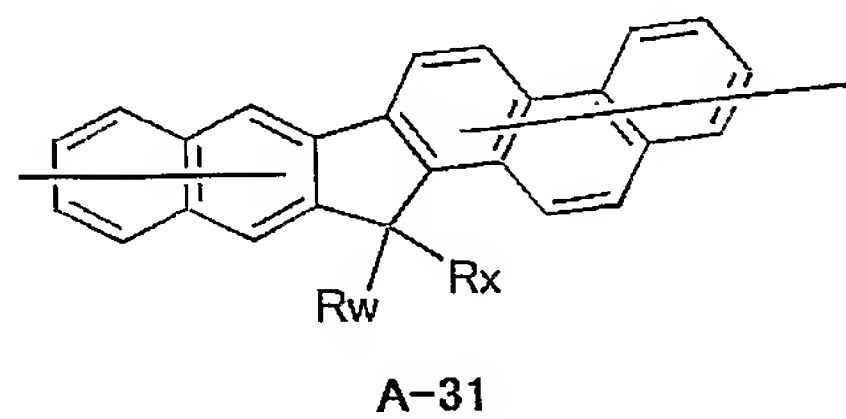
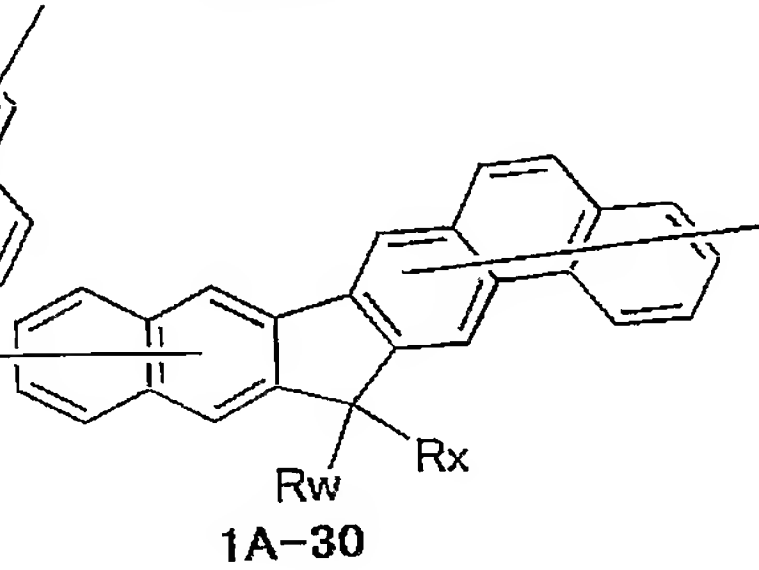
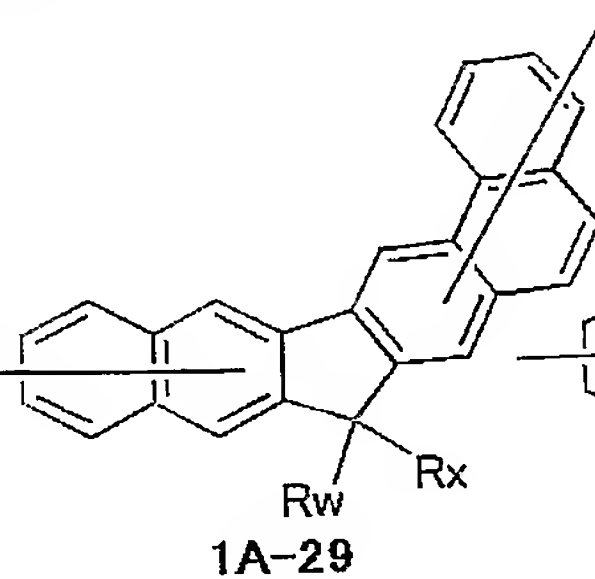
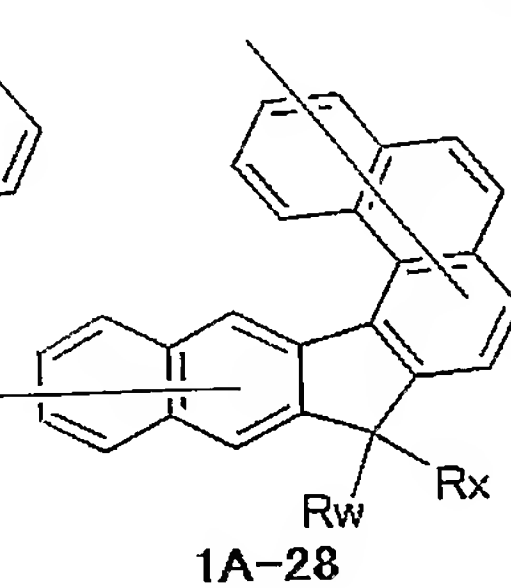
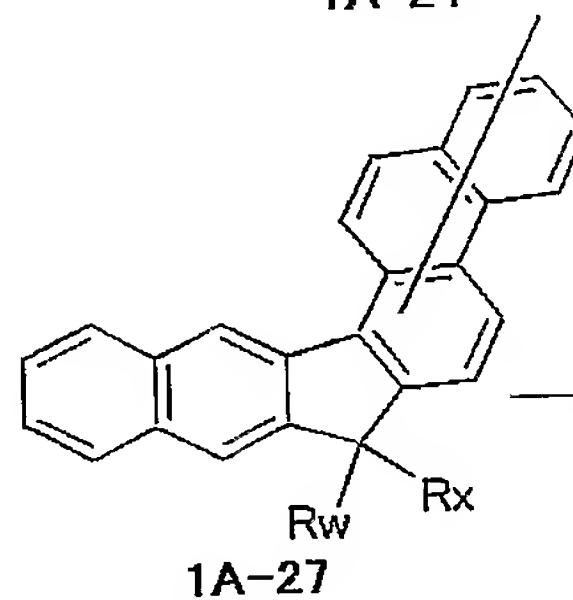
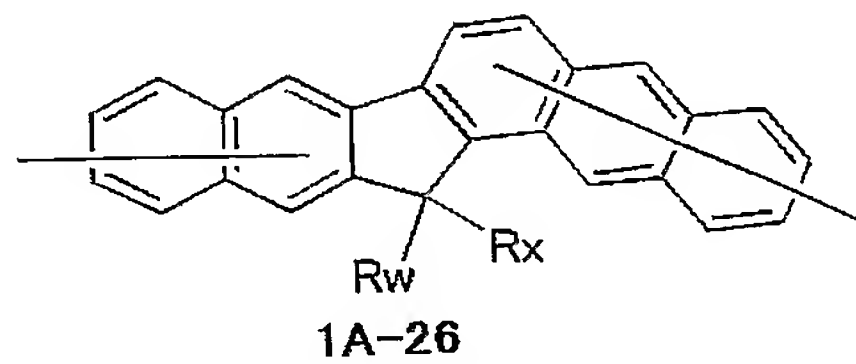
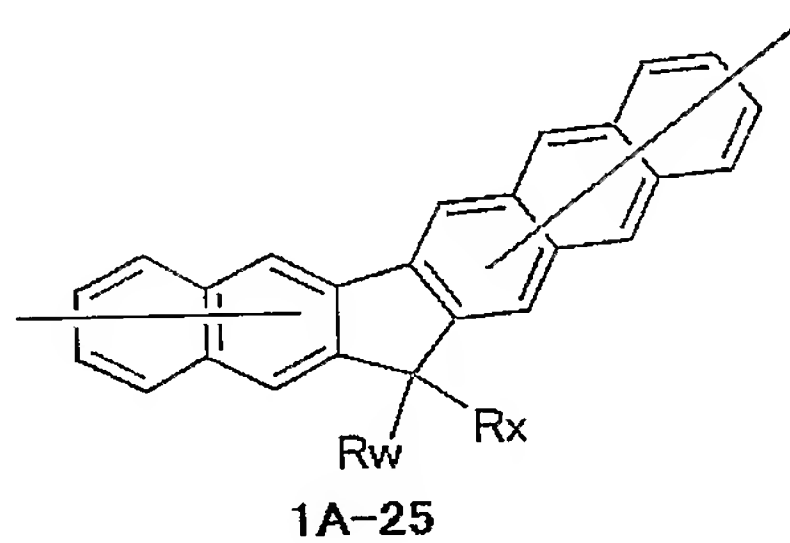
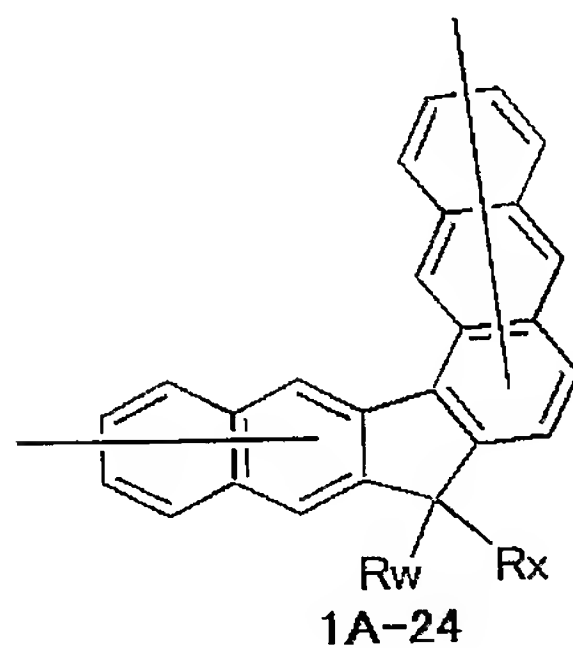
【0041】



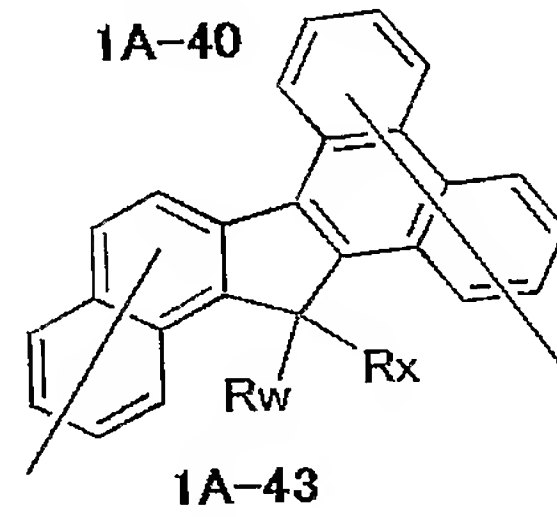
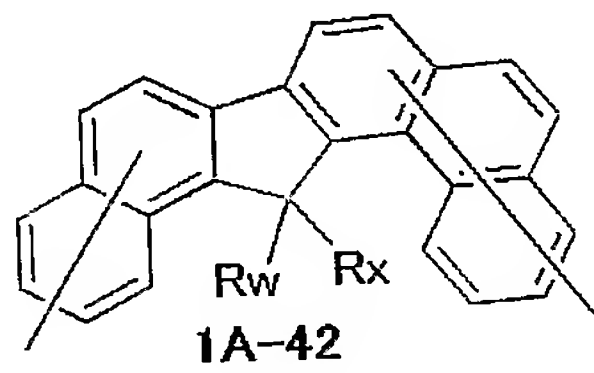
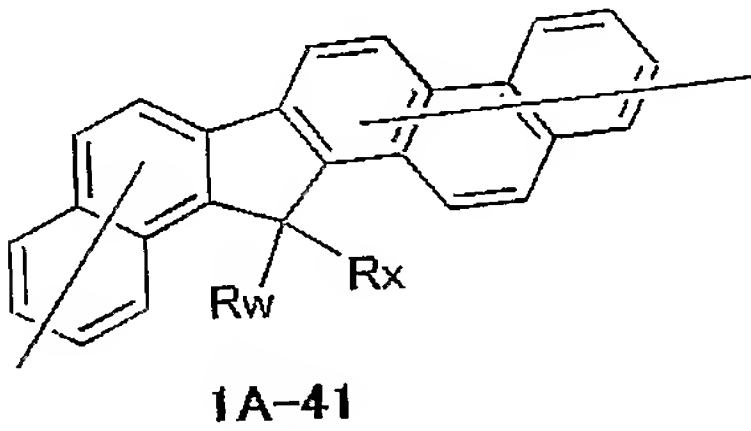
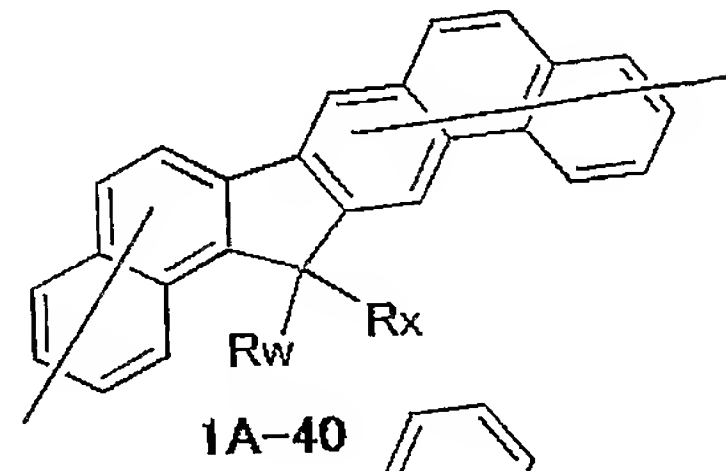
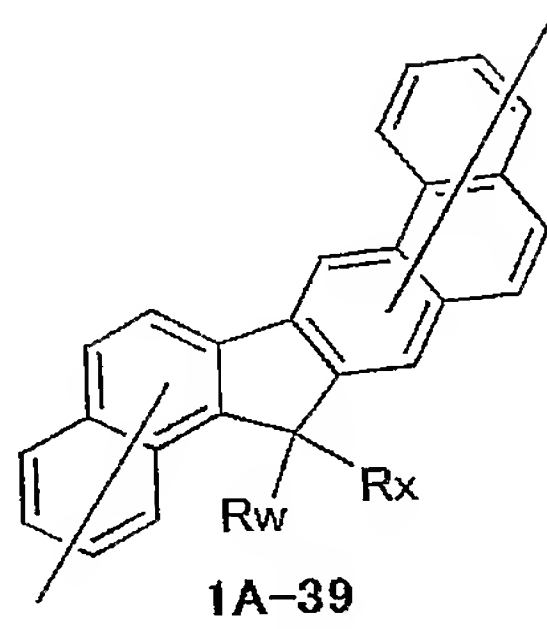
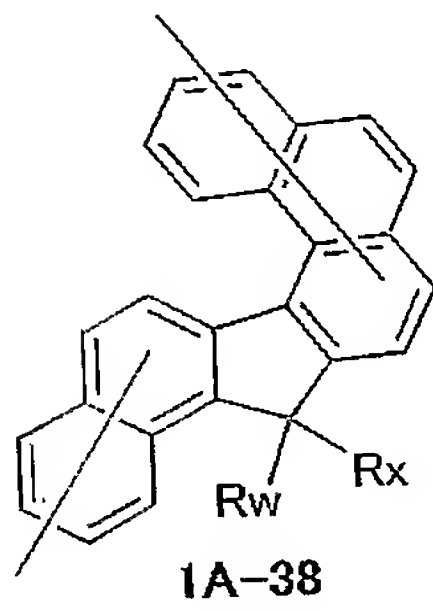
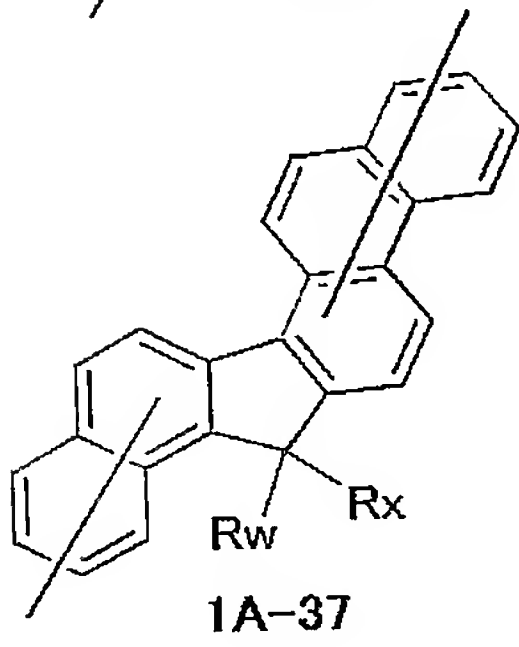
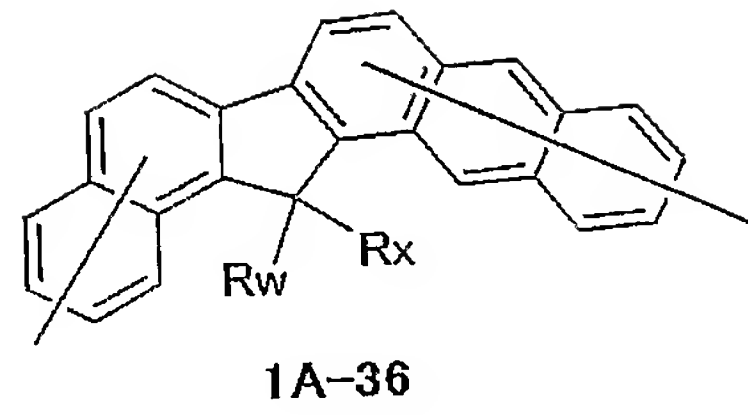
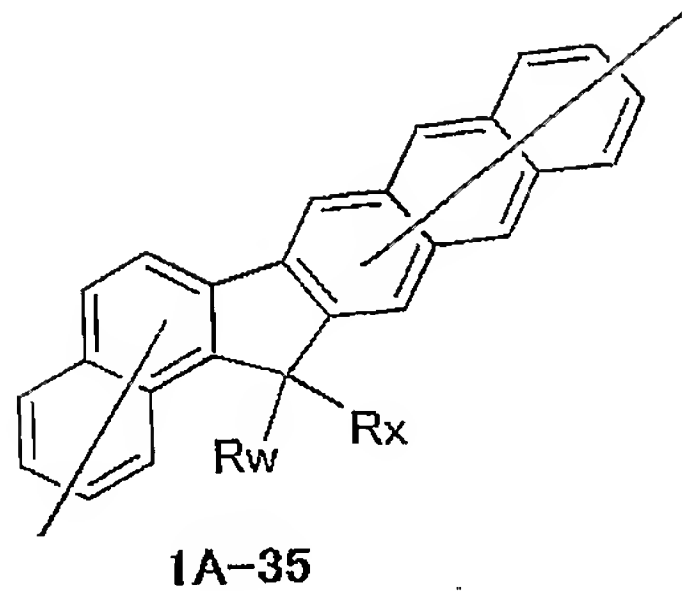
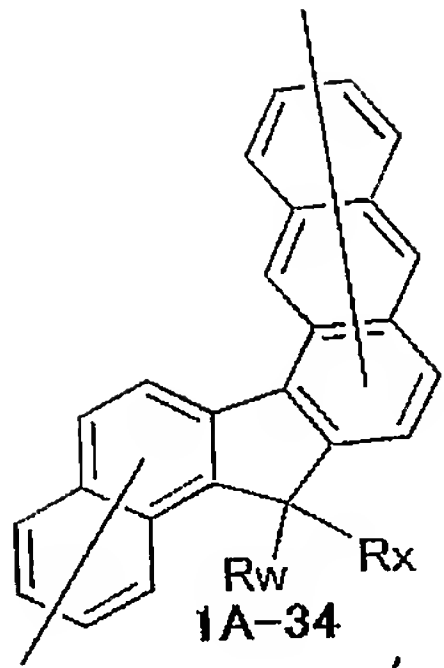
【0042】



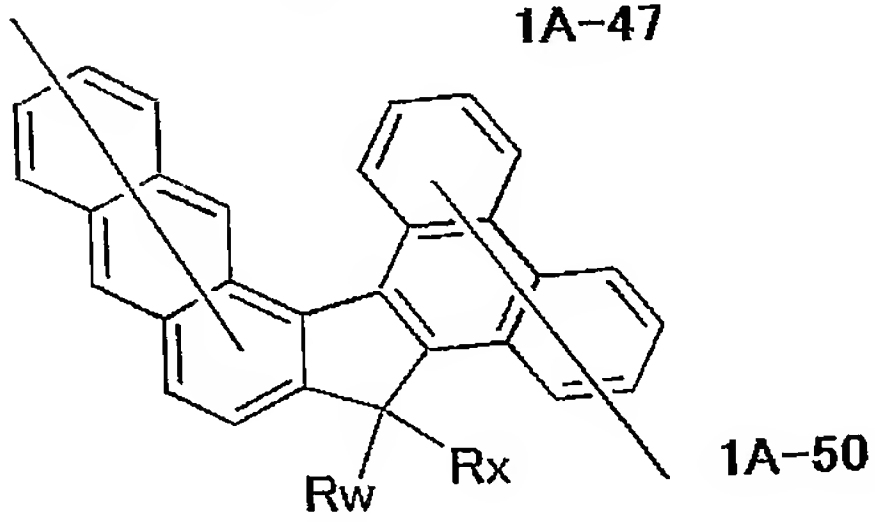
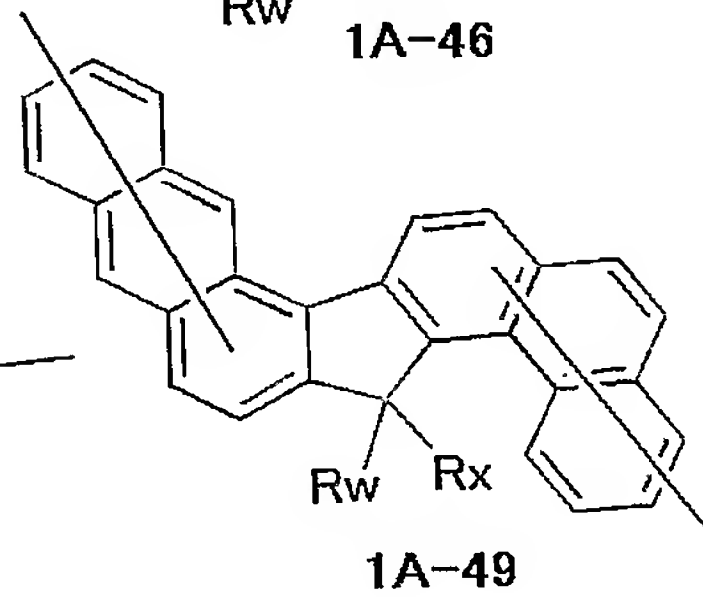
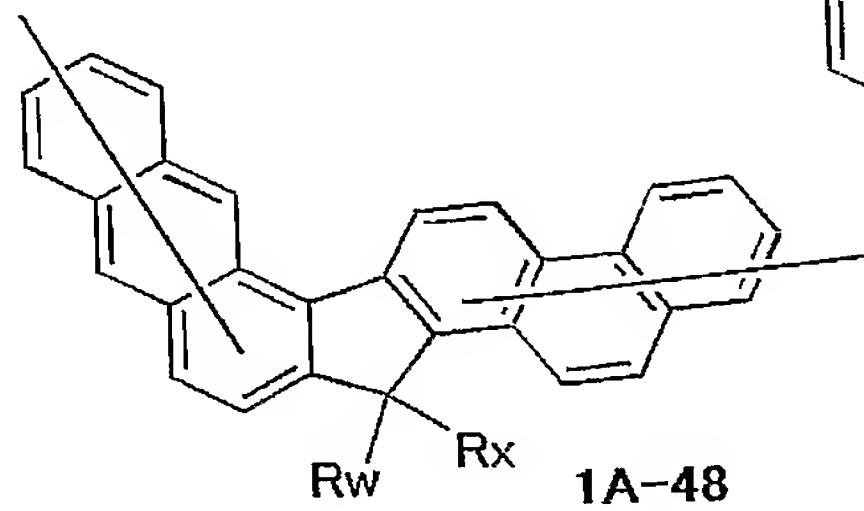
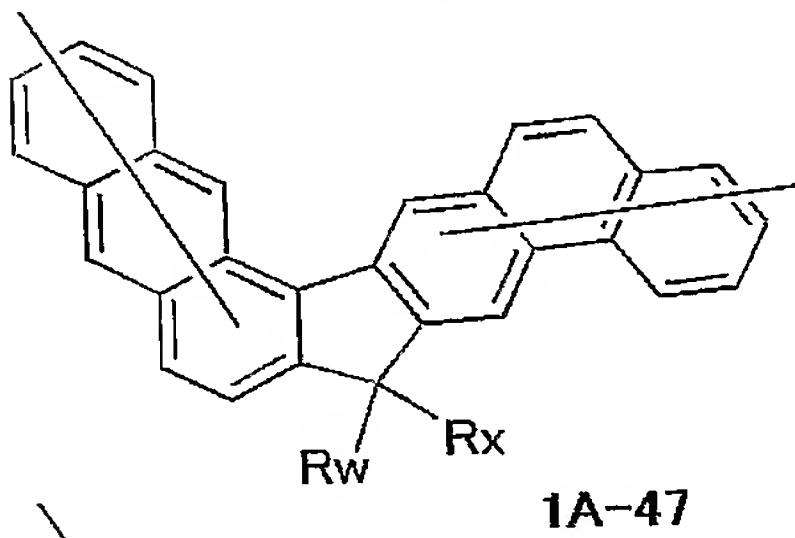
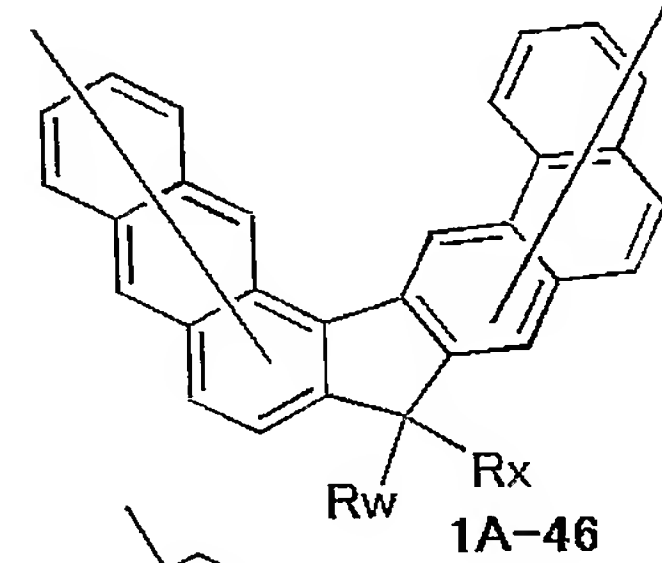
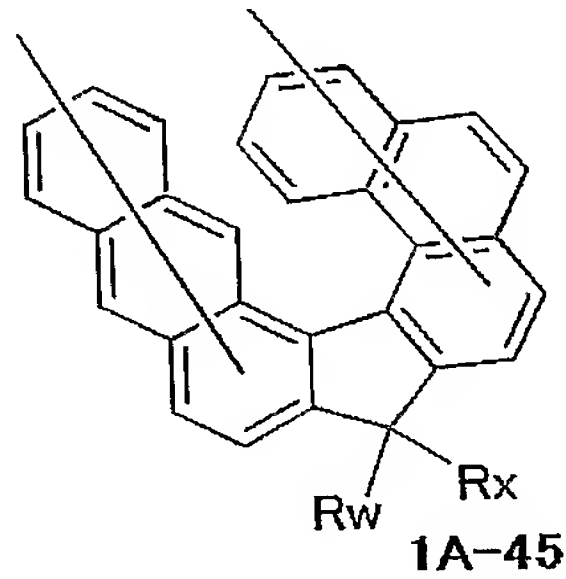
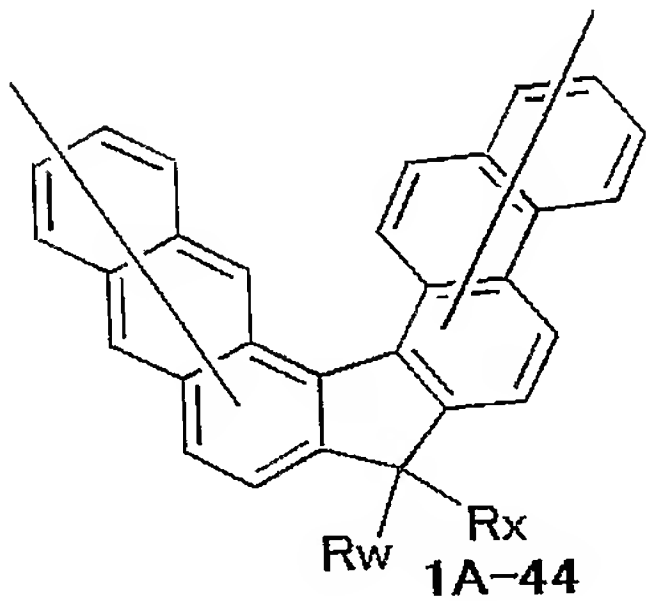
【0043】



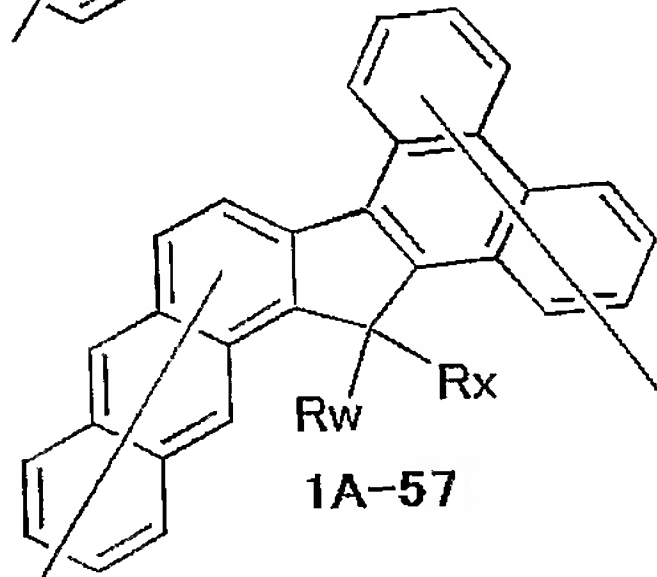
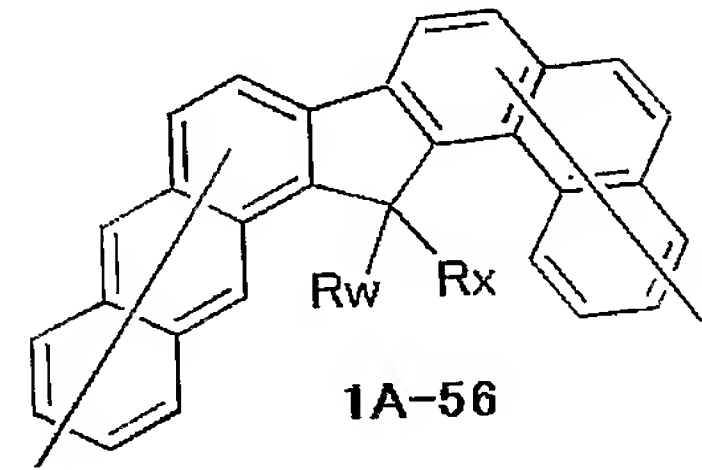
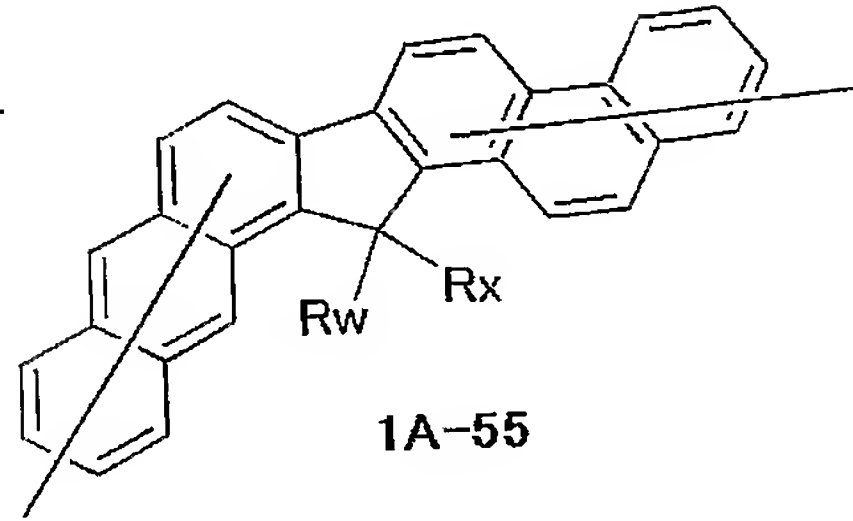
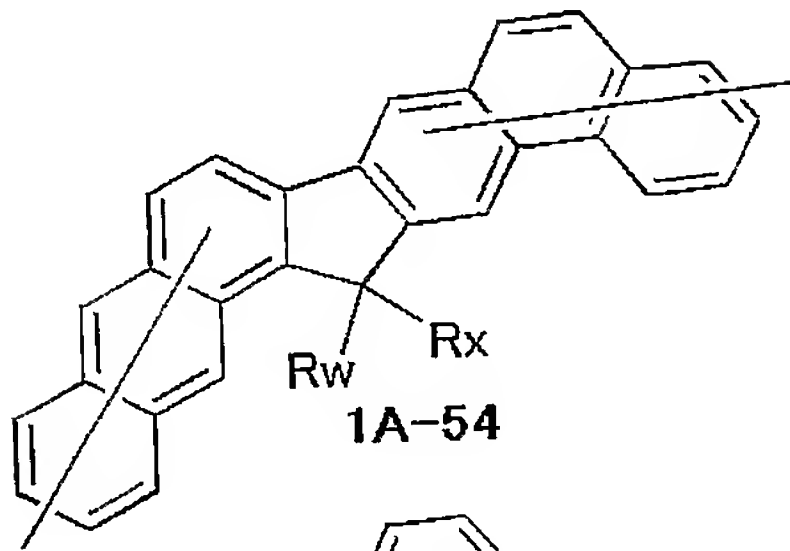
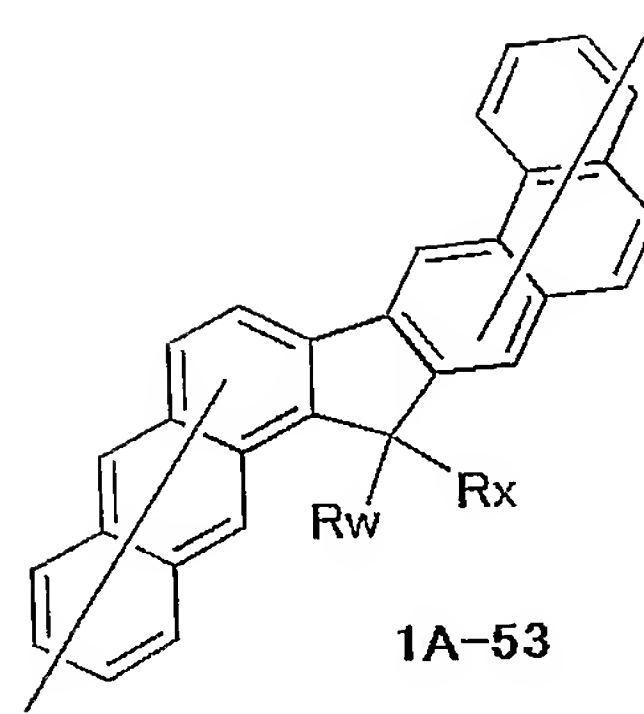
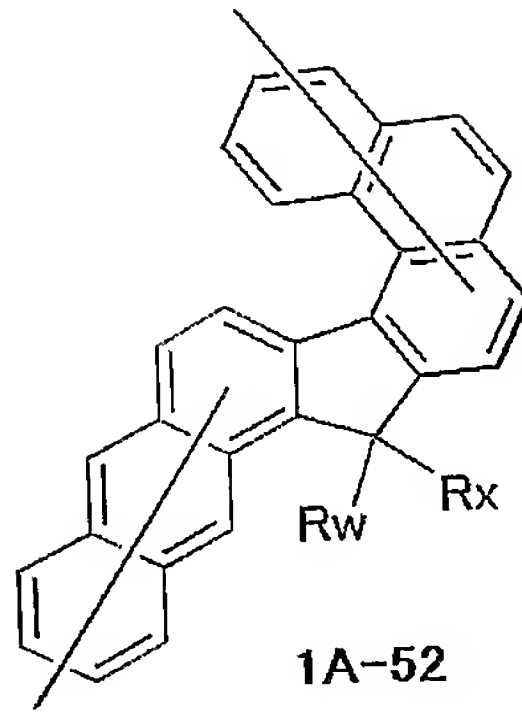
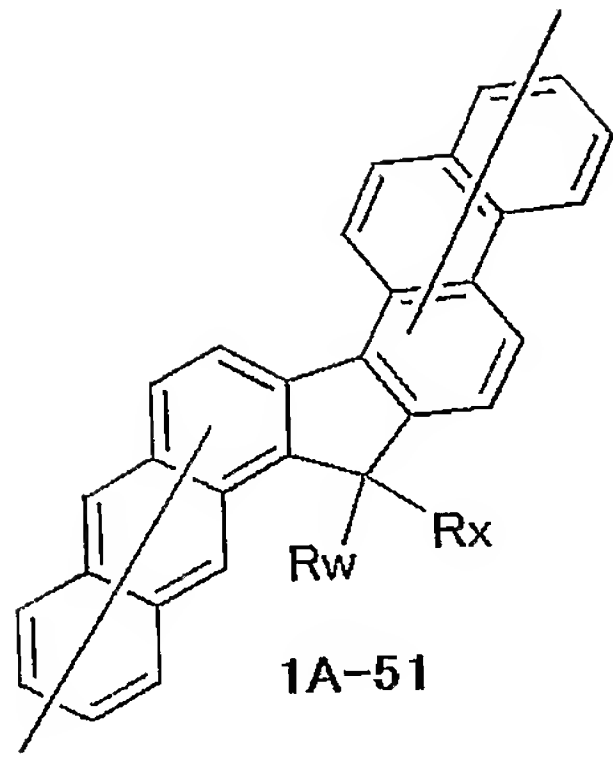
【0044】



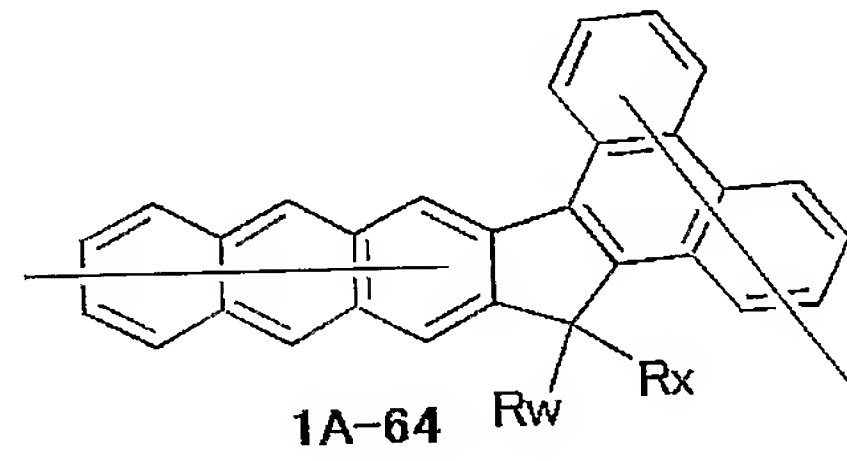
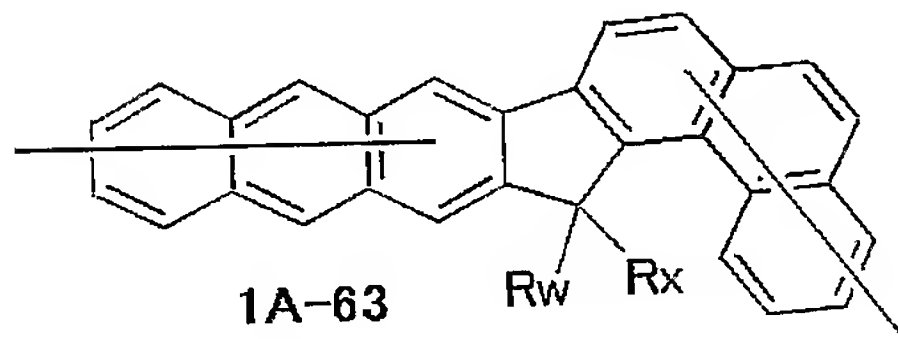
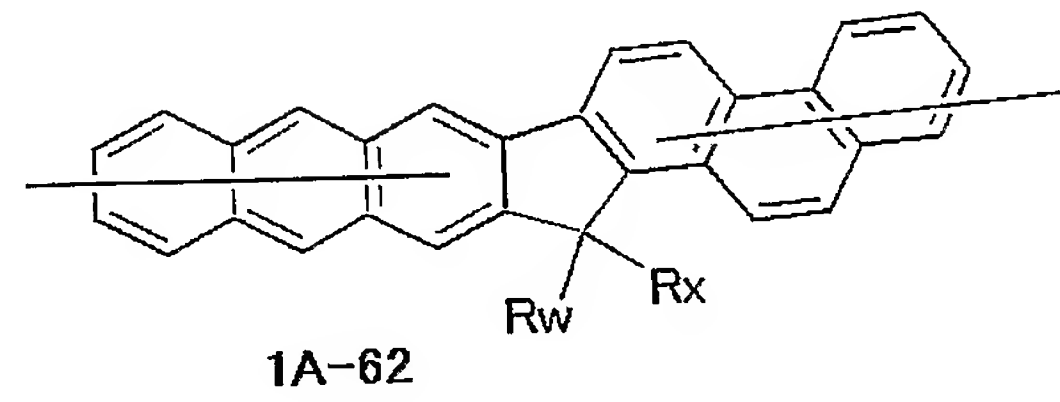
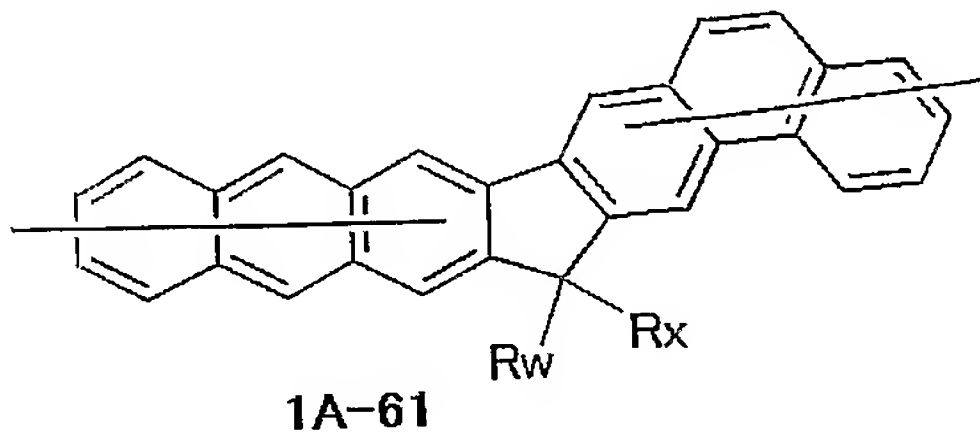
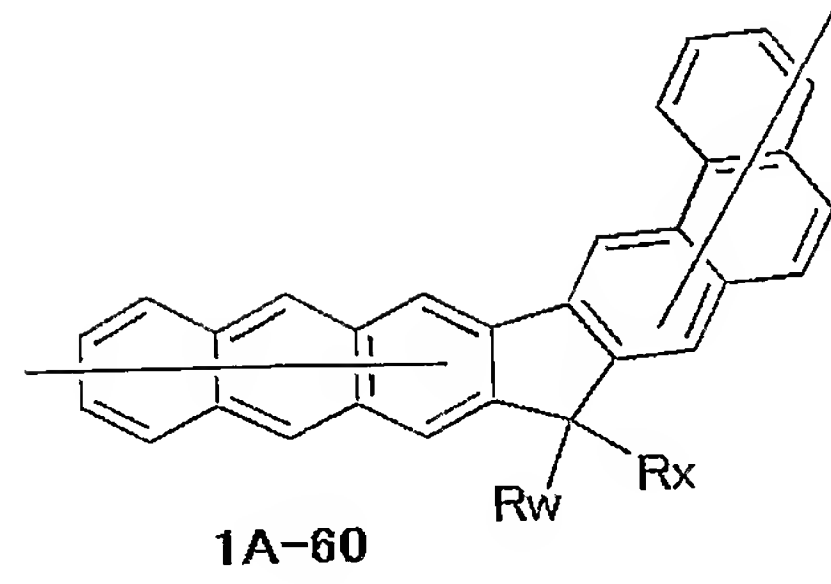
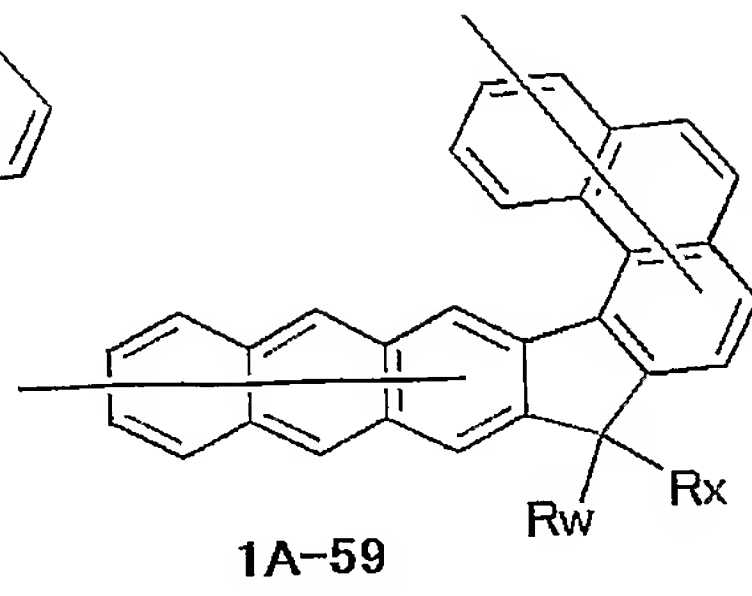
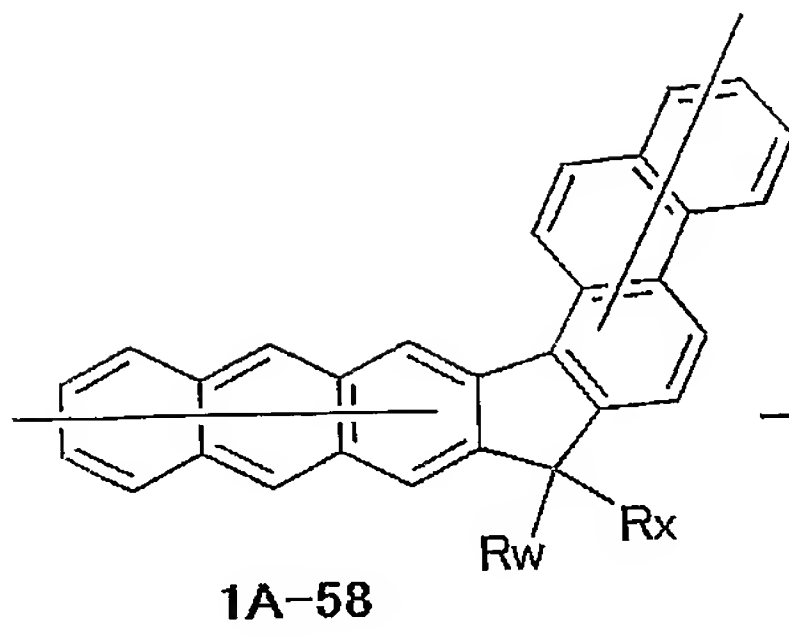
【0045】



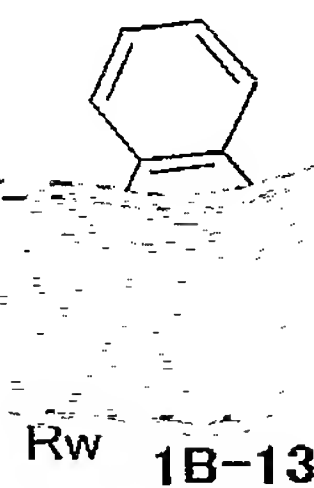
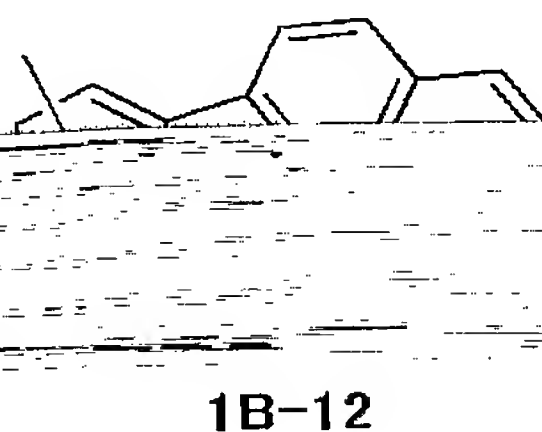
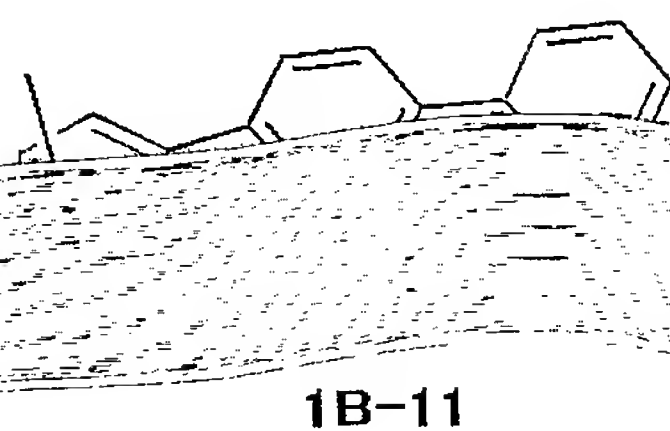
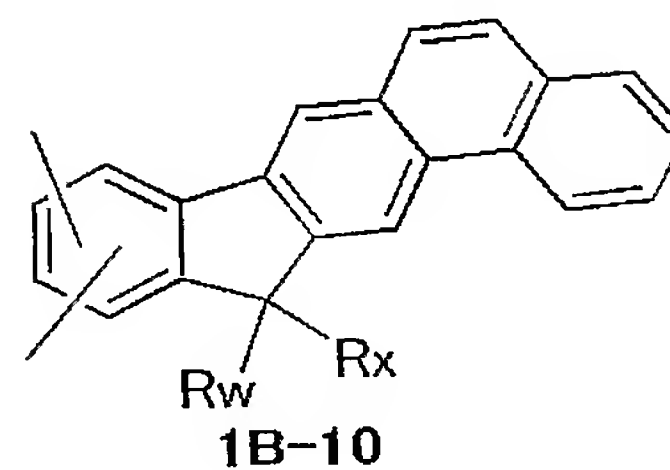
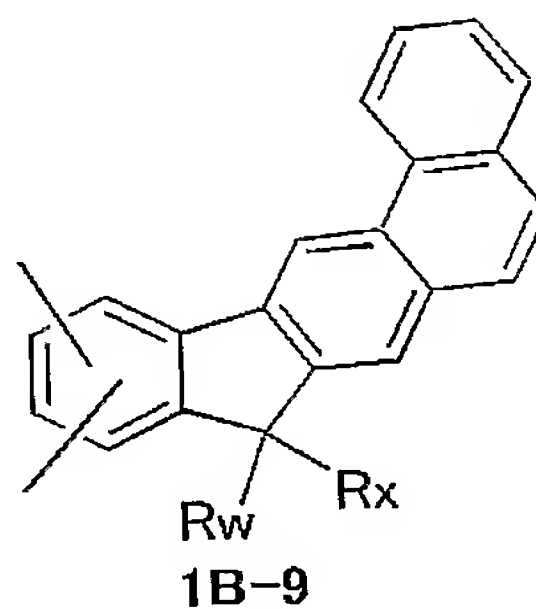
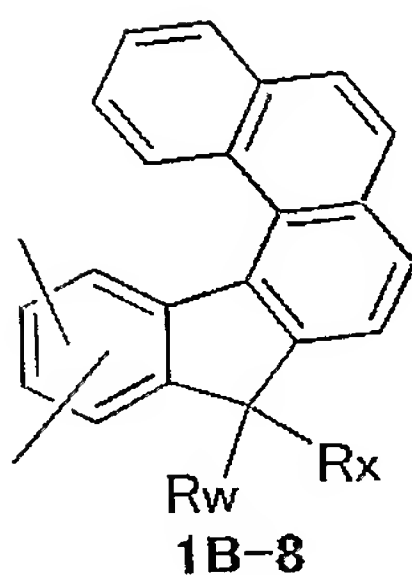
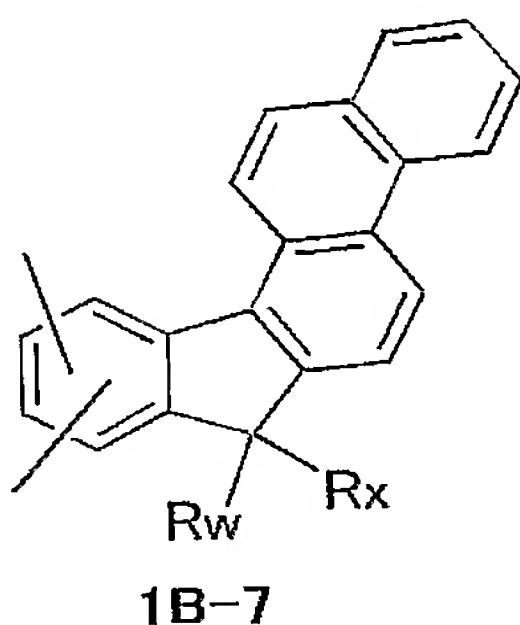
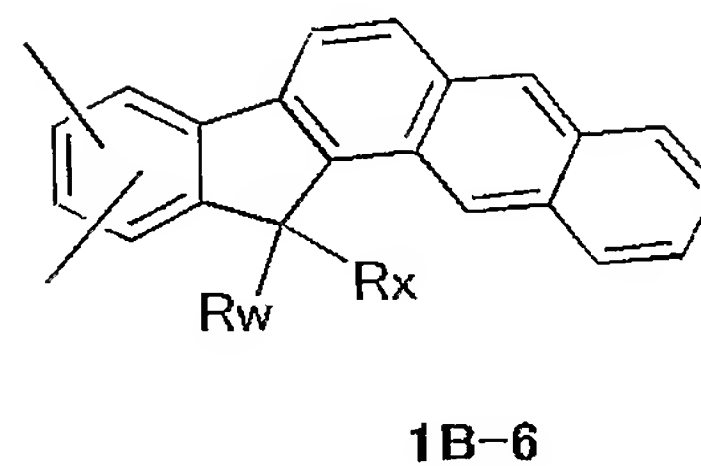
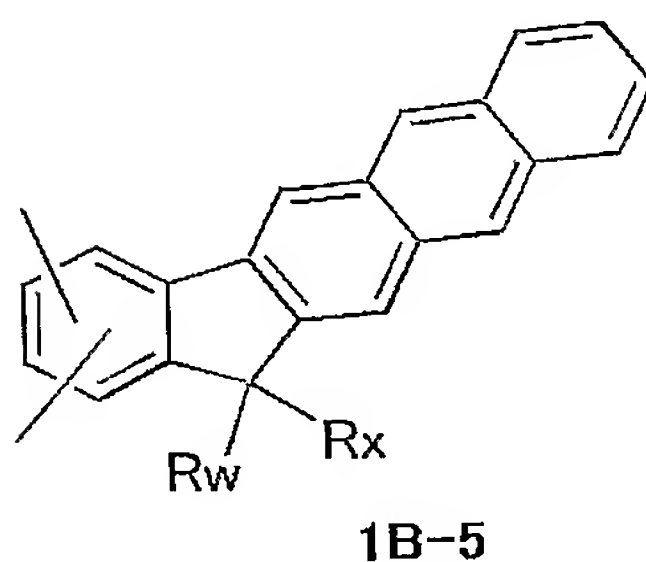
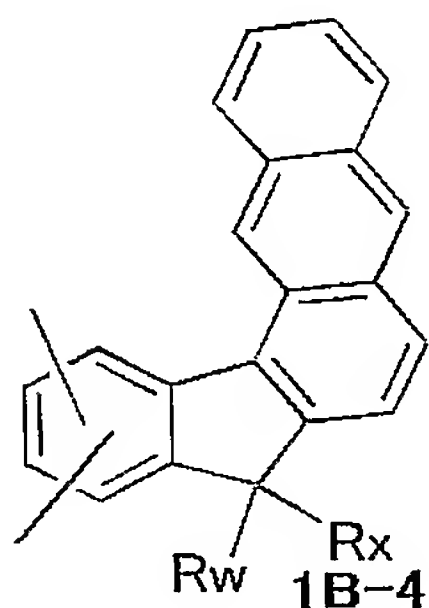
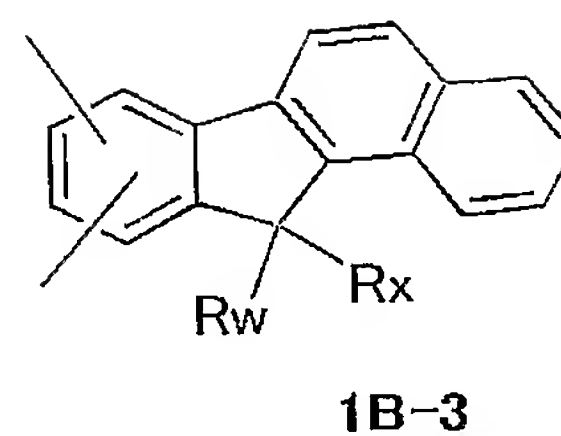
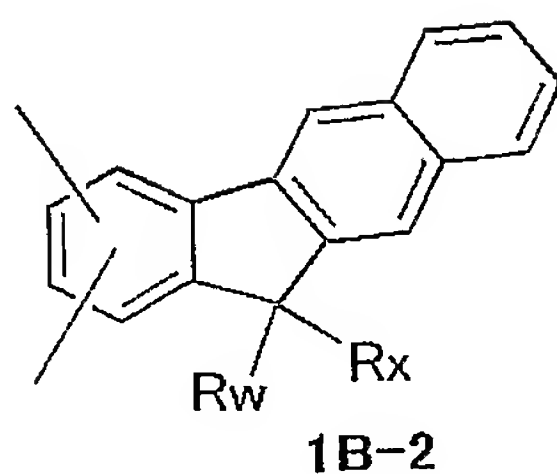
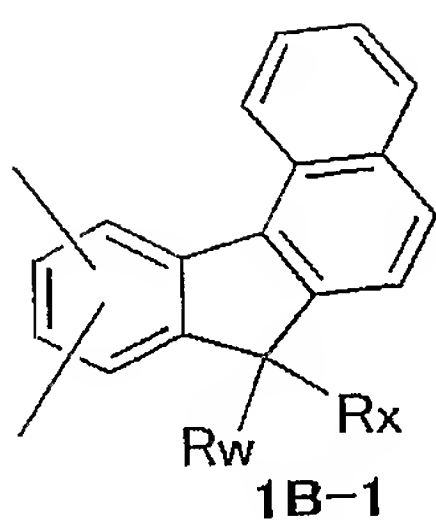
【0046】



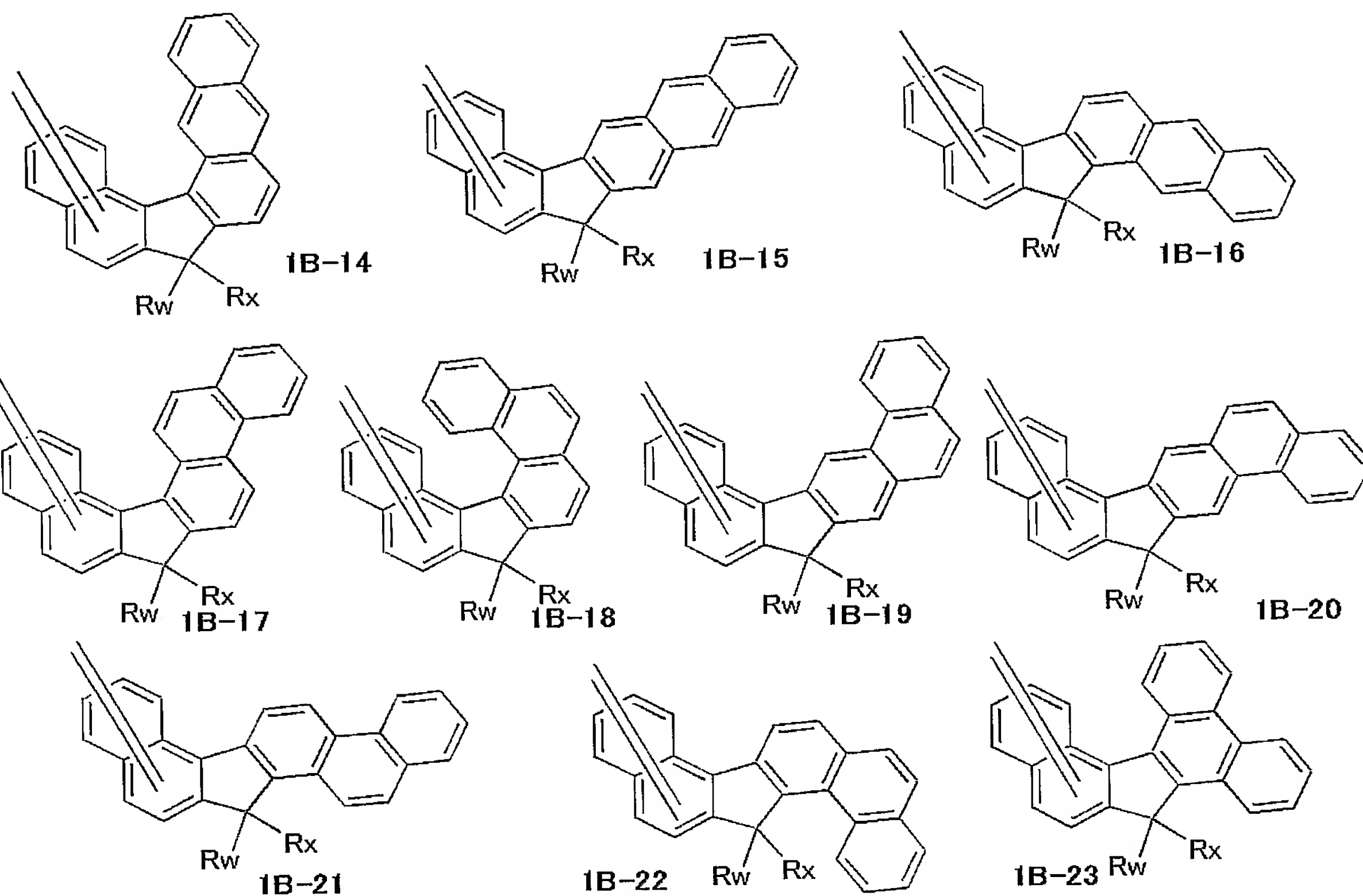
【 0 0 4 7 】



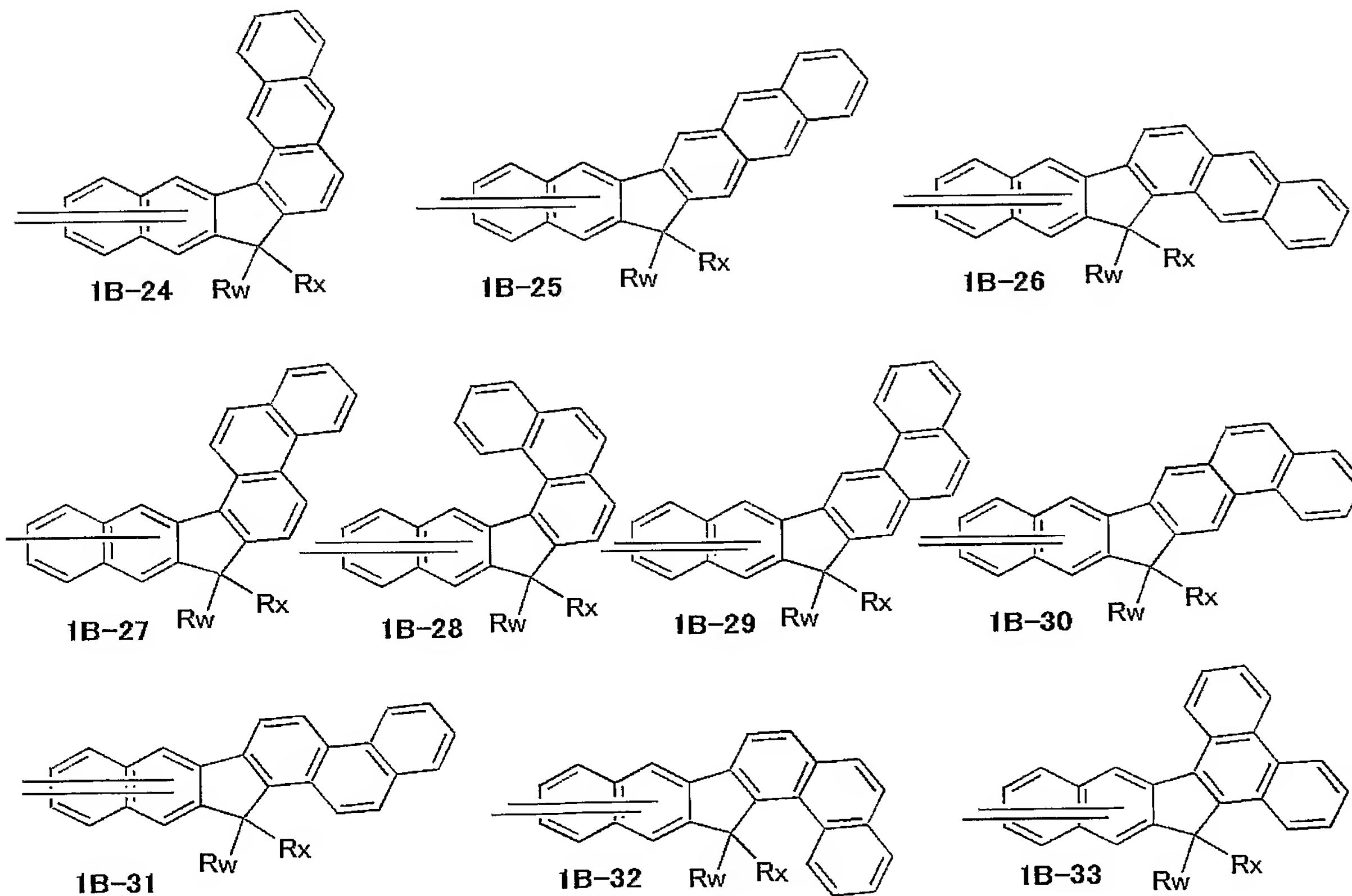
【0048】



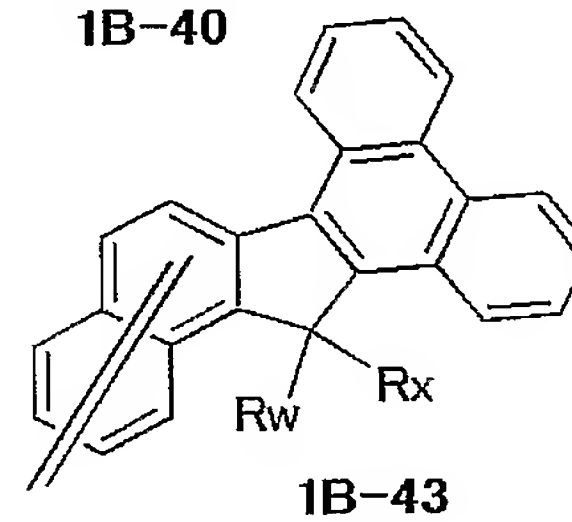
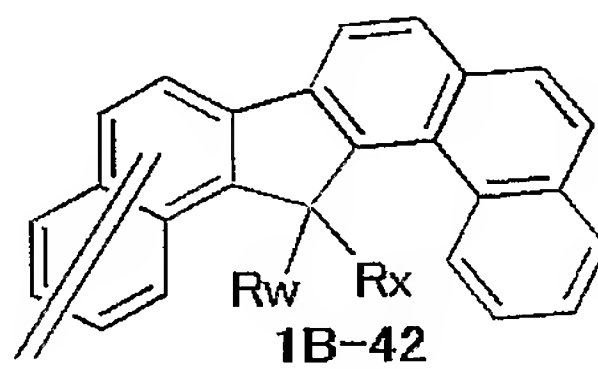
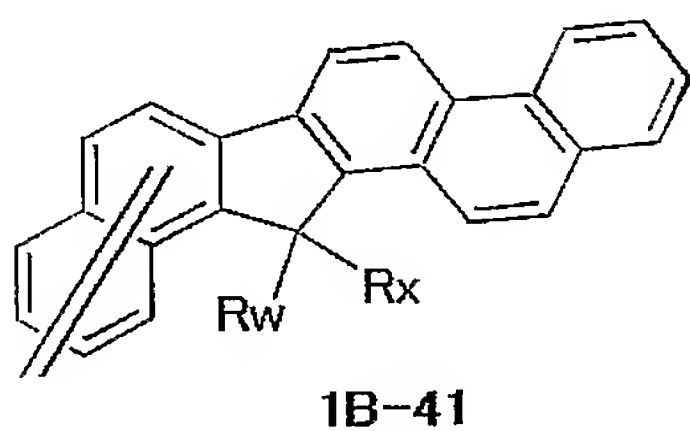
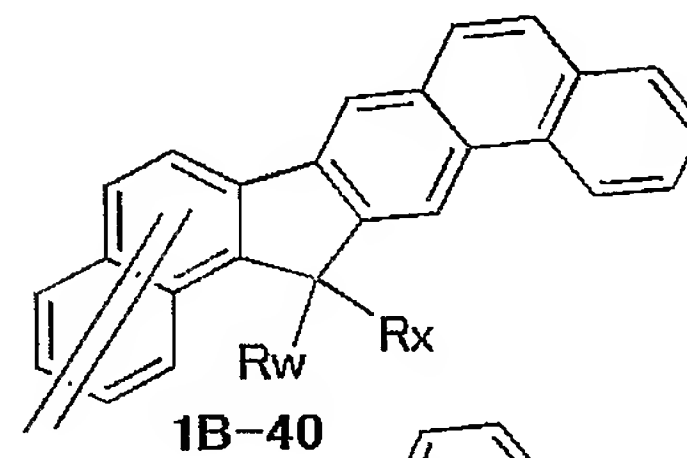
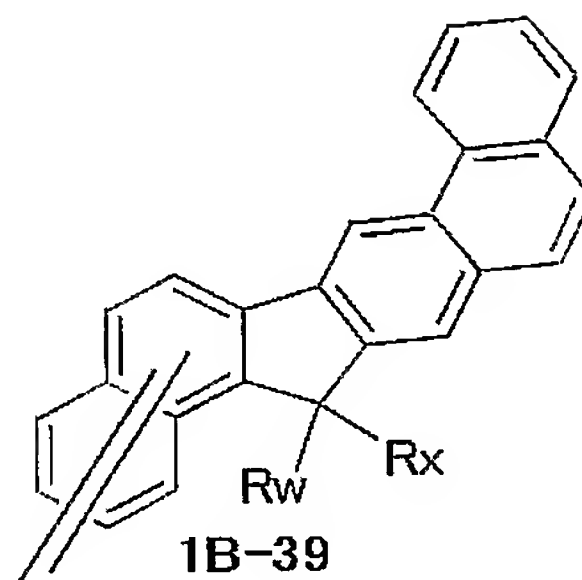
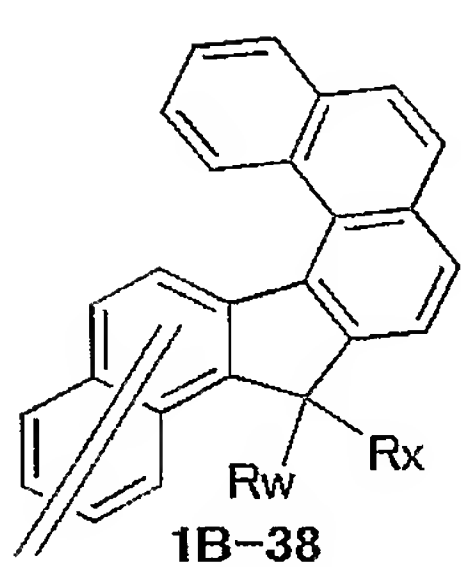
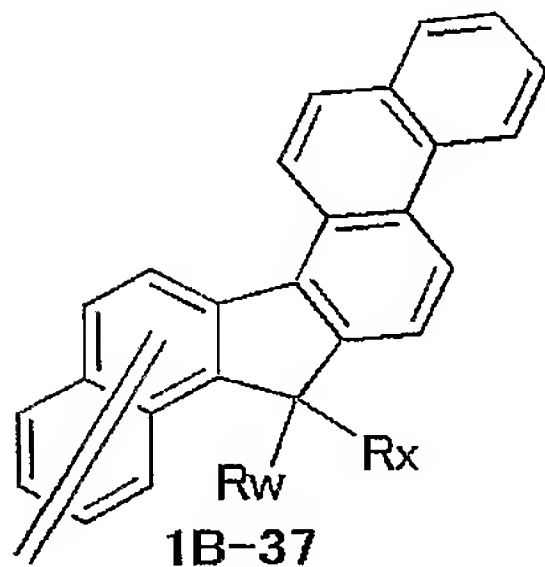
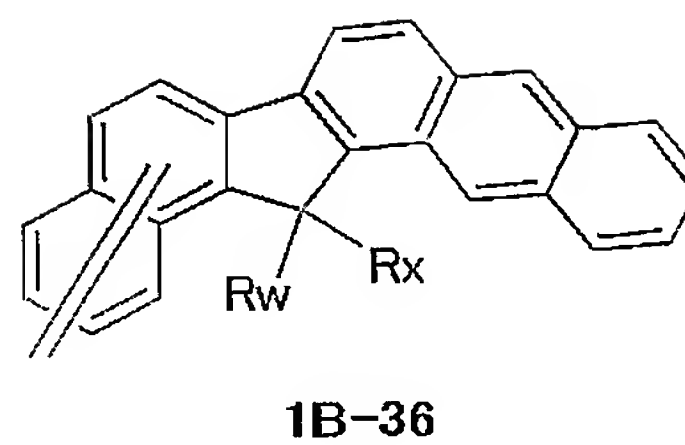
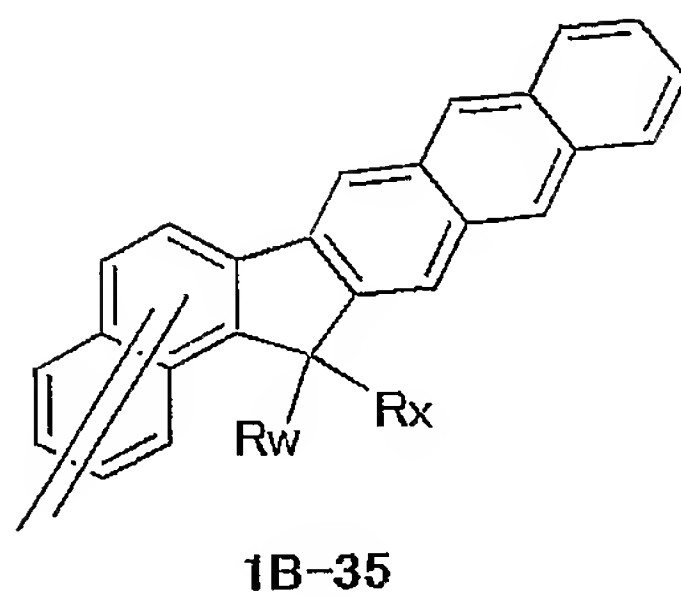
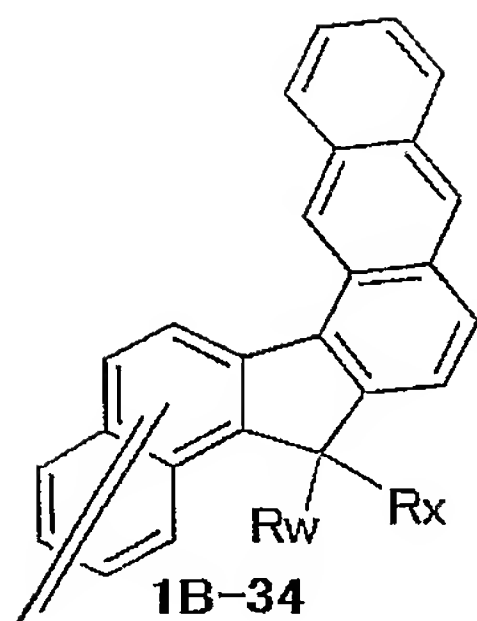
【0049】



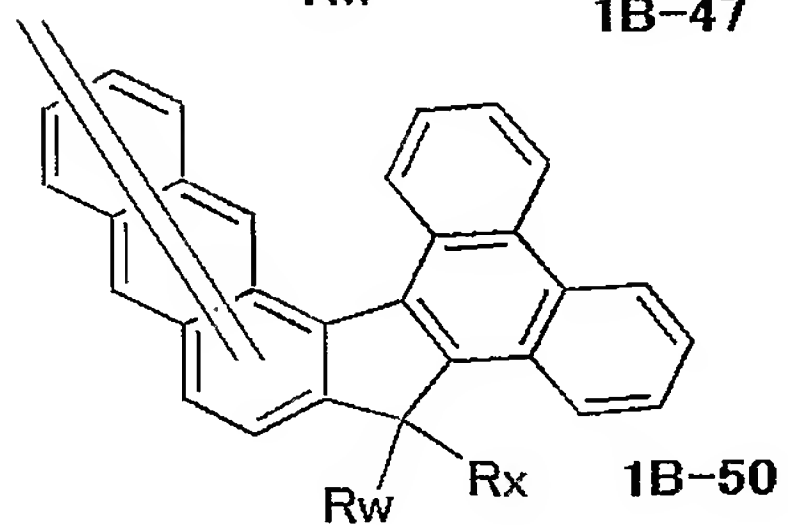
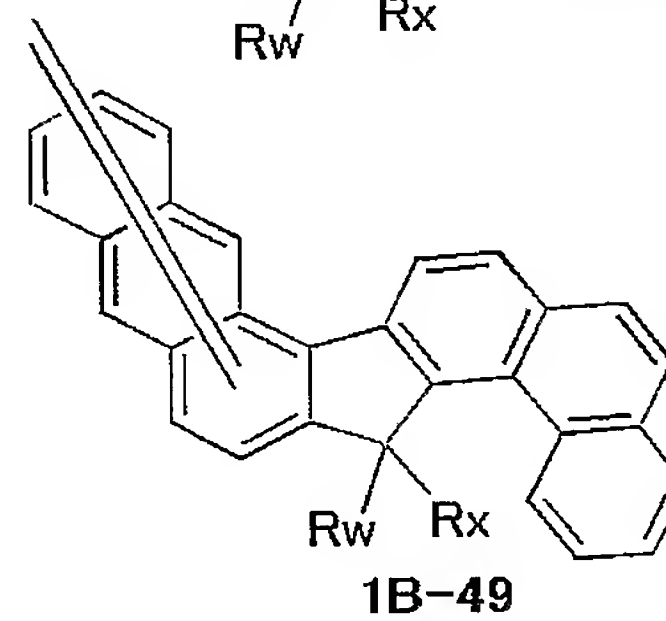
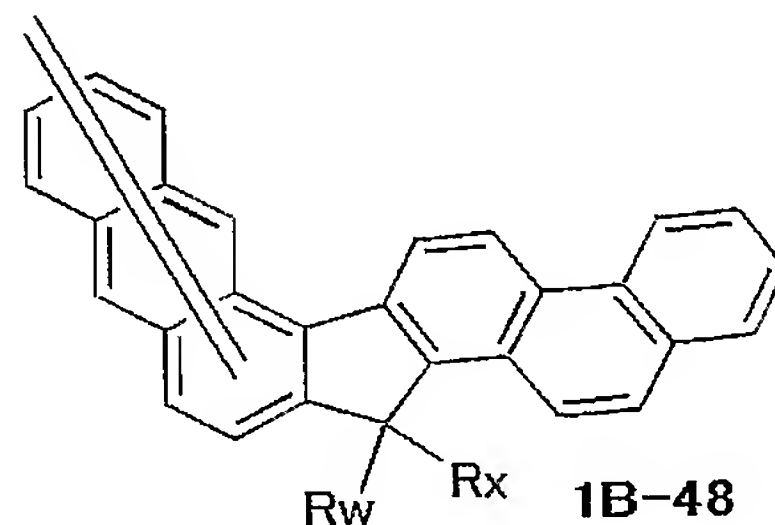
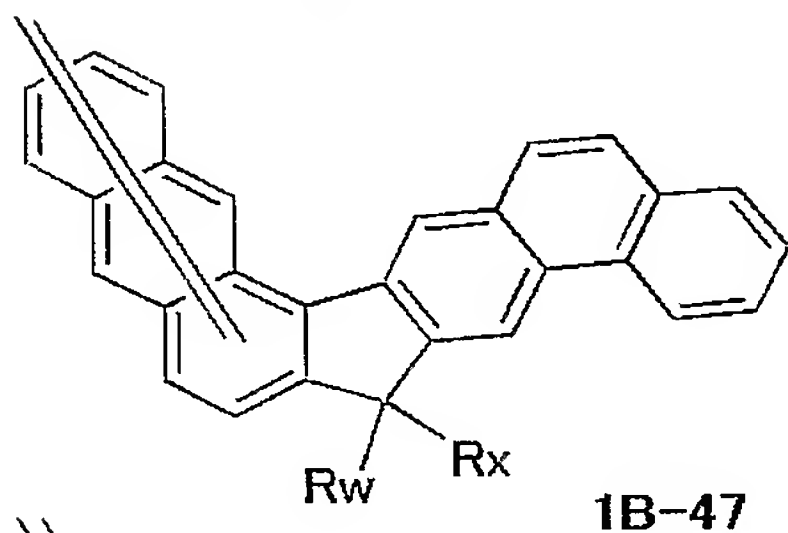
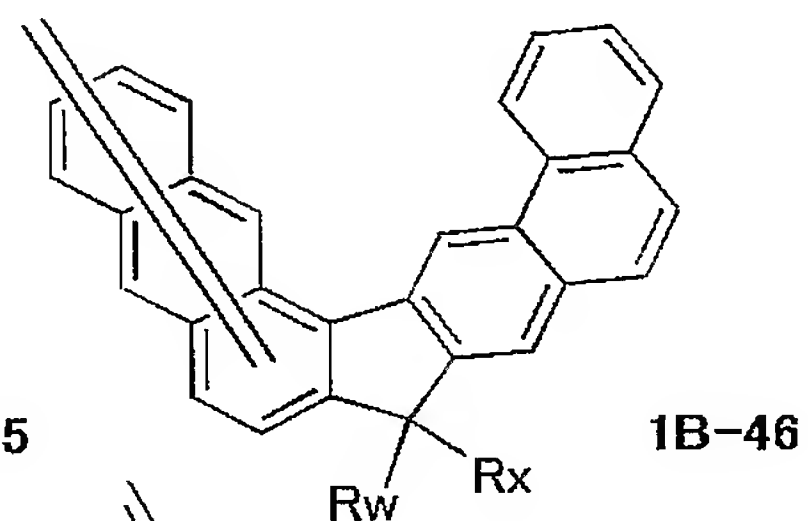
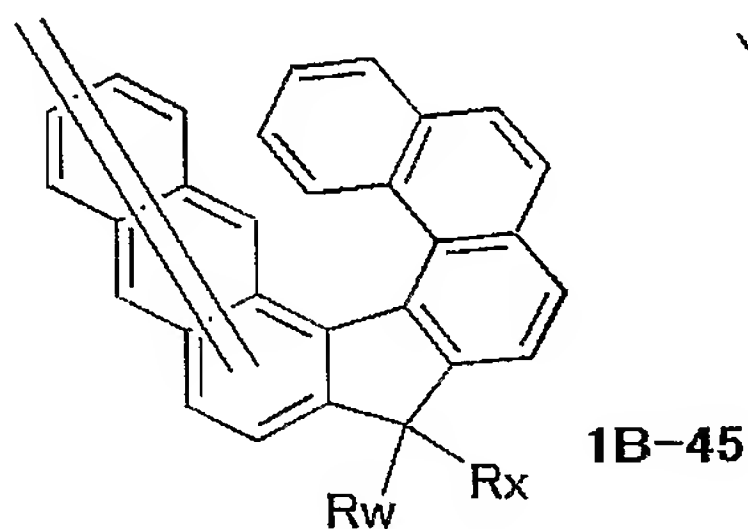
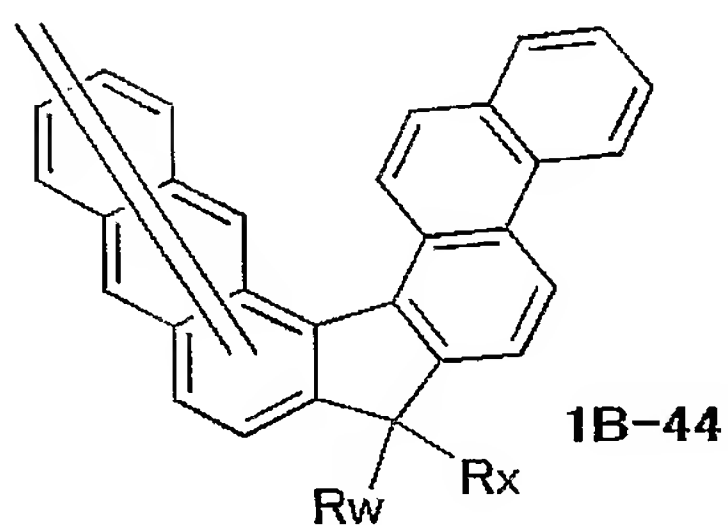
【0050】



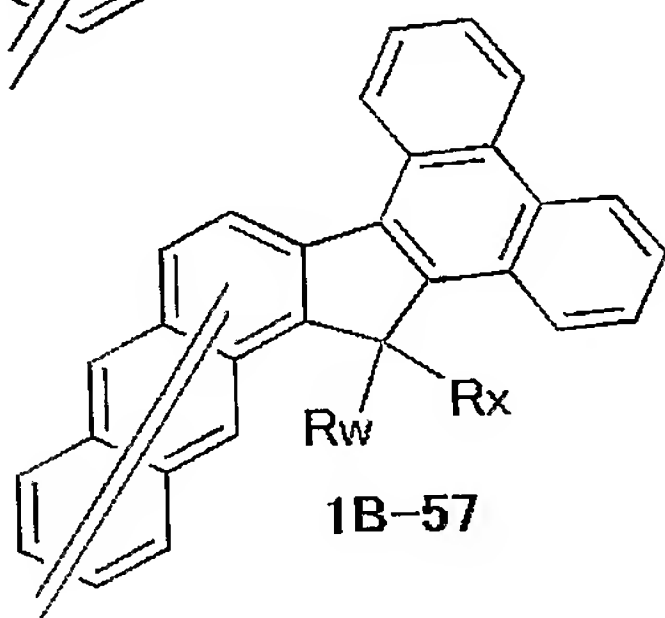
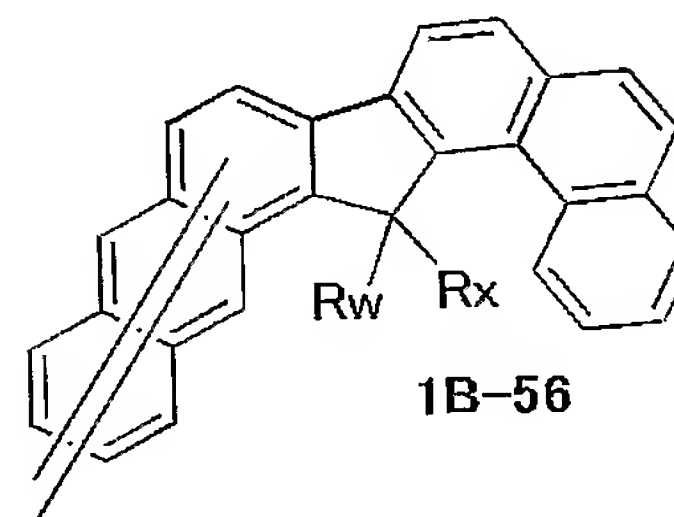
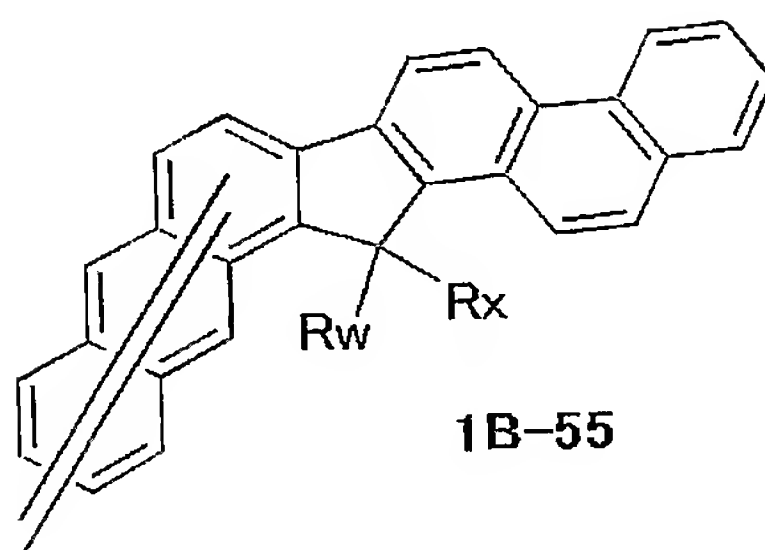
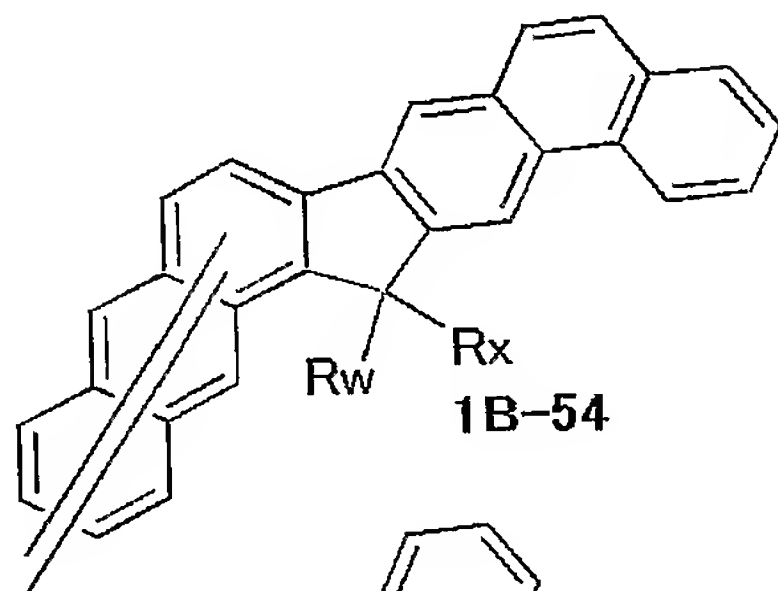
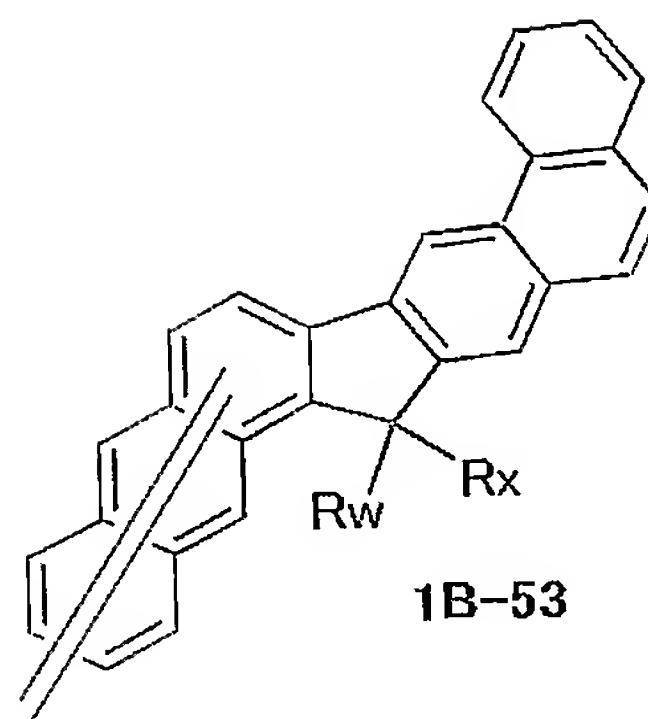
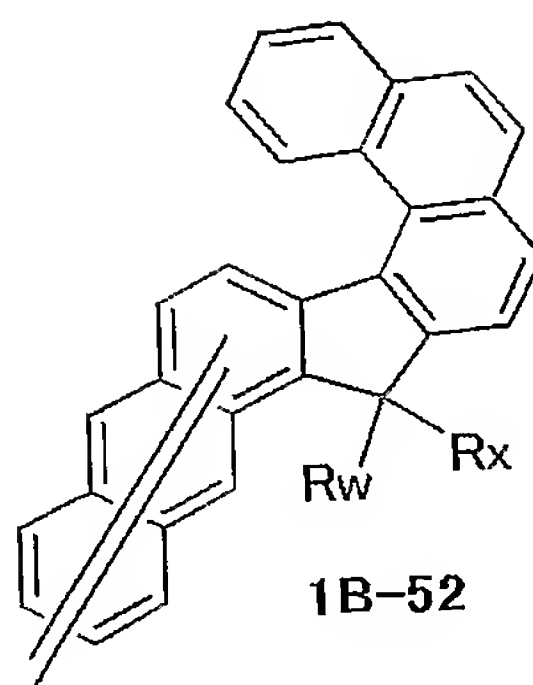
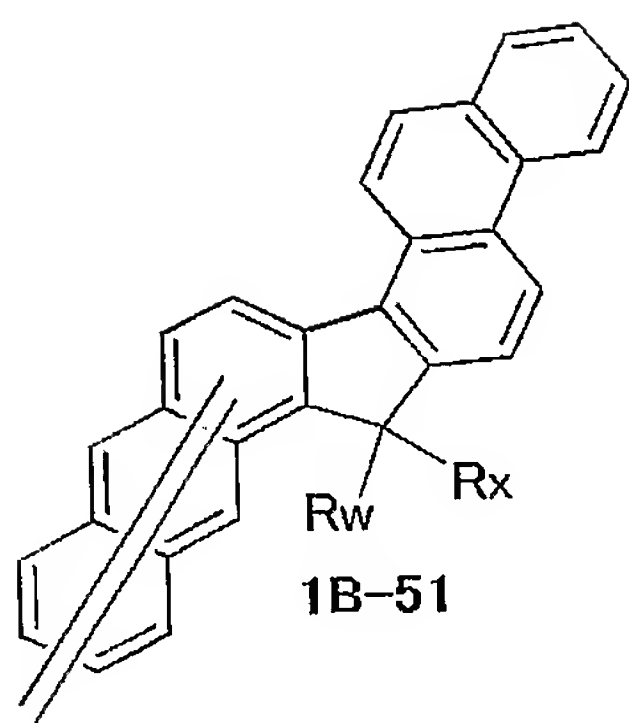
【0051】



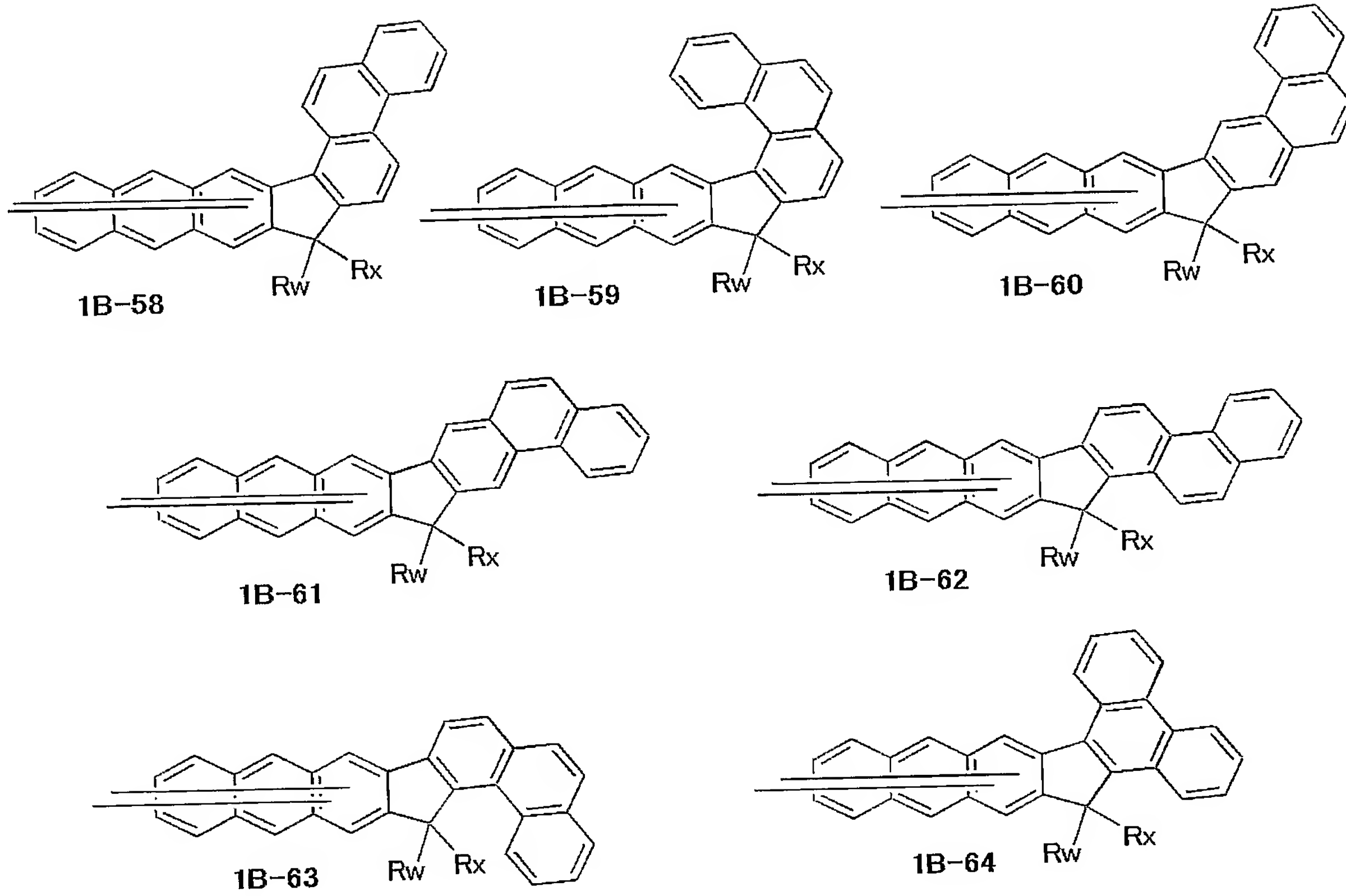
【0052】



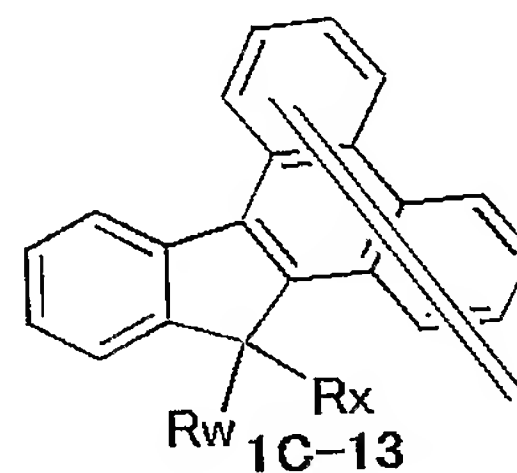
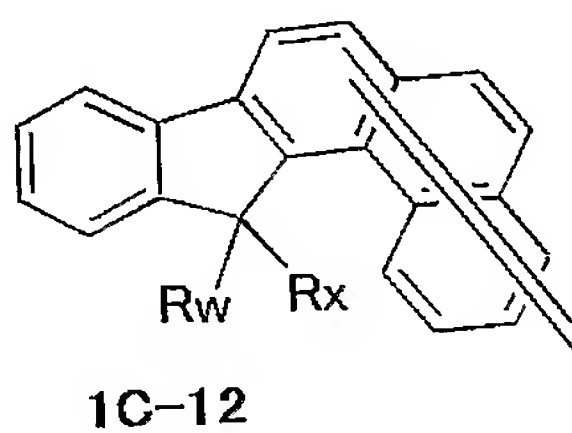
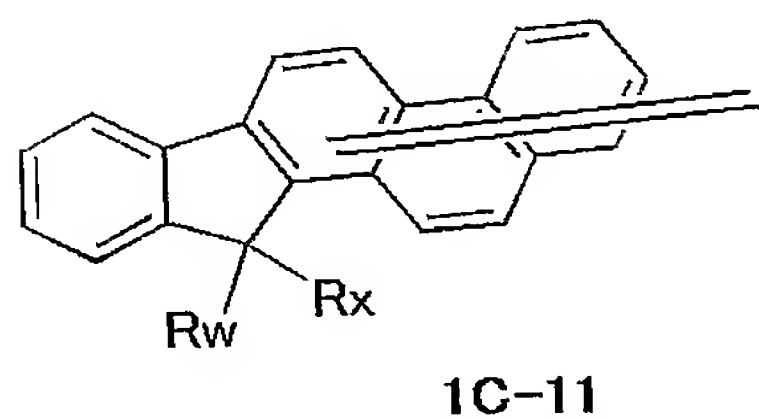
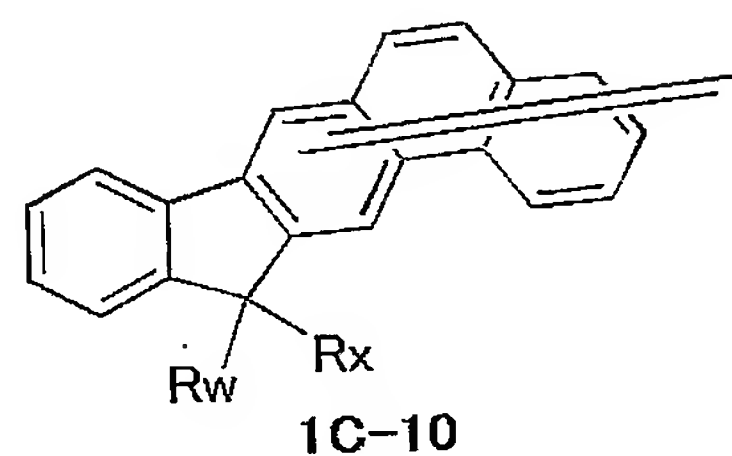
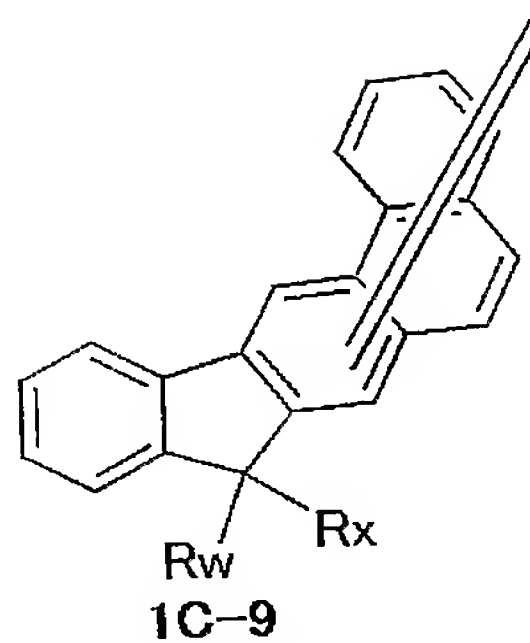
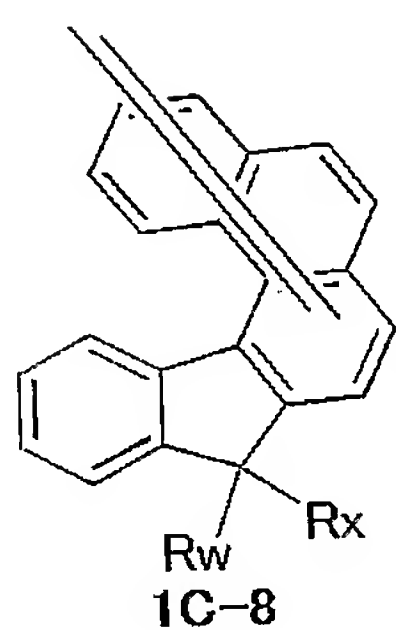
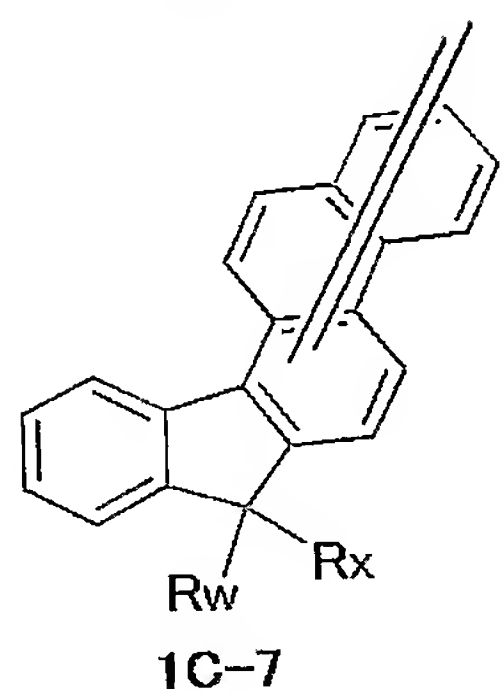
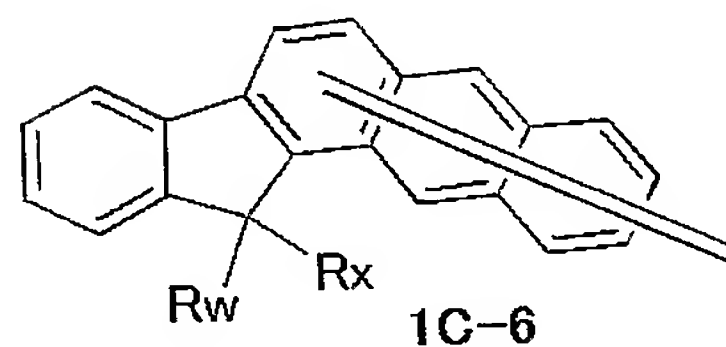
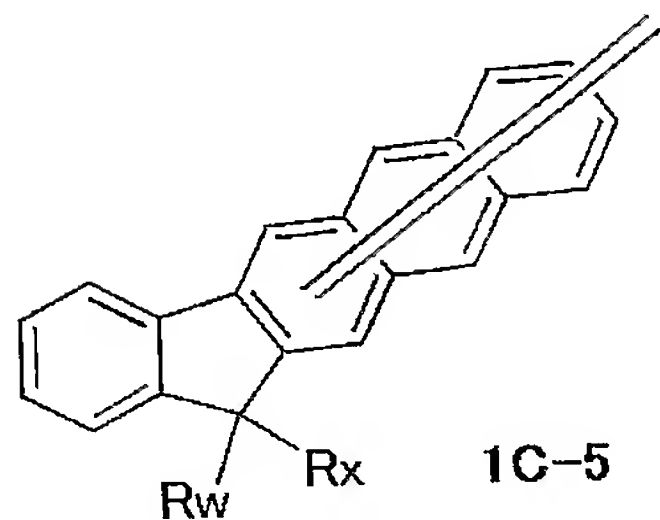
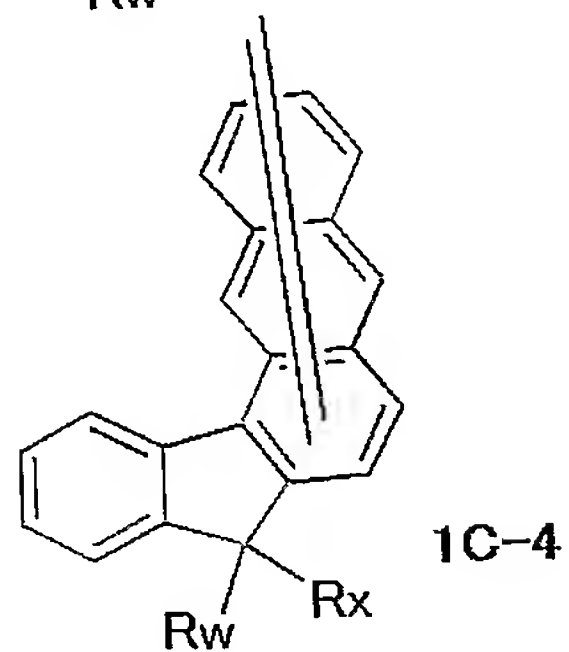
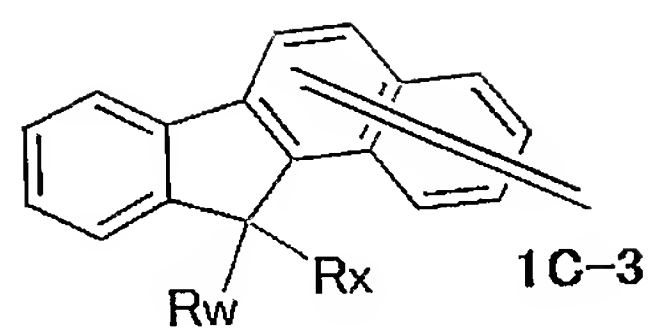
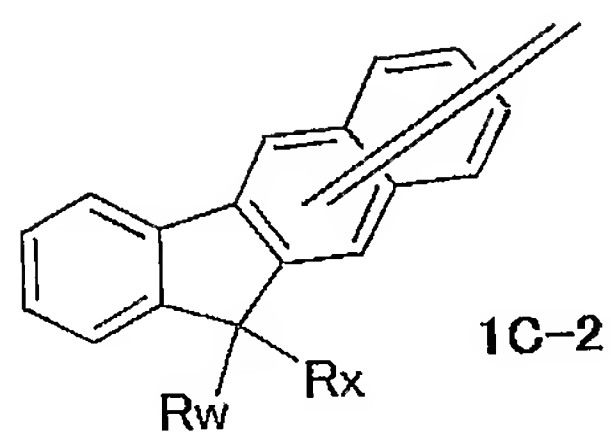
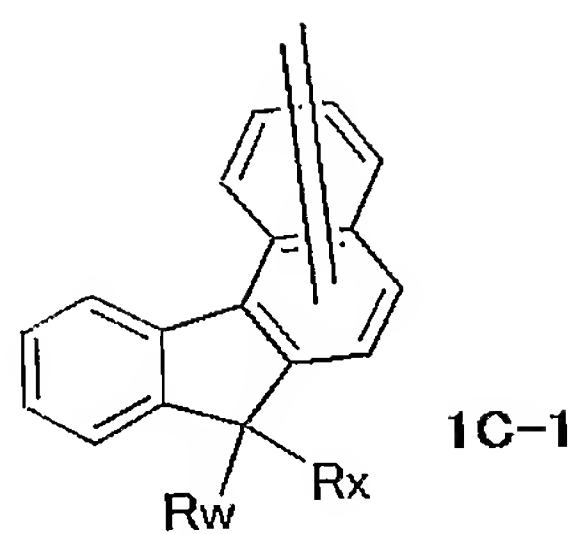
【0053】



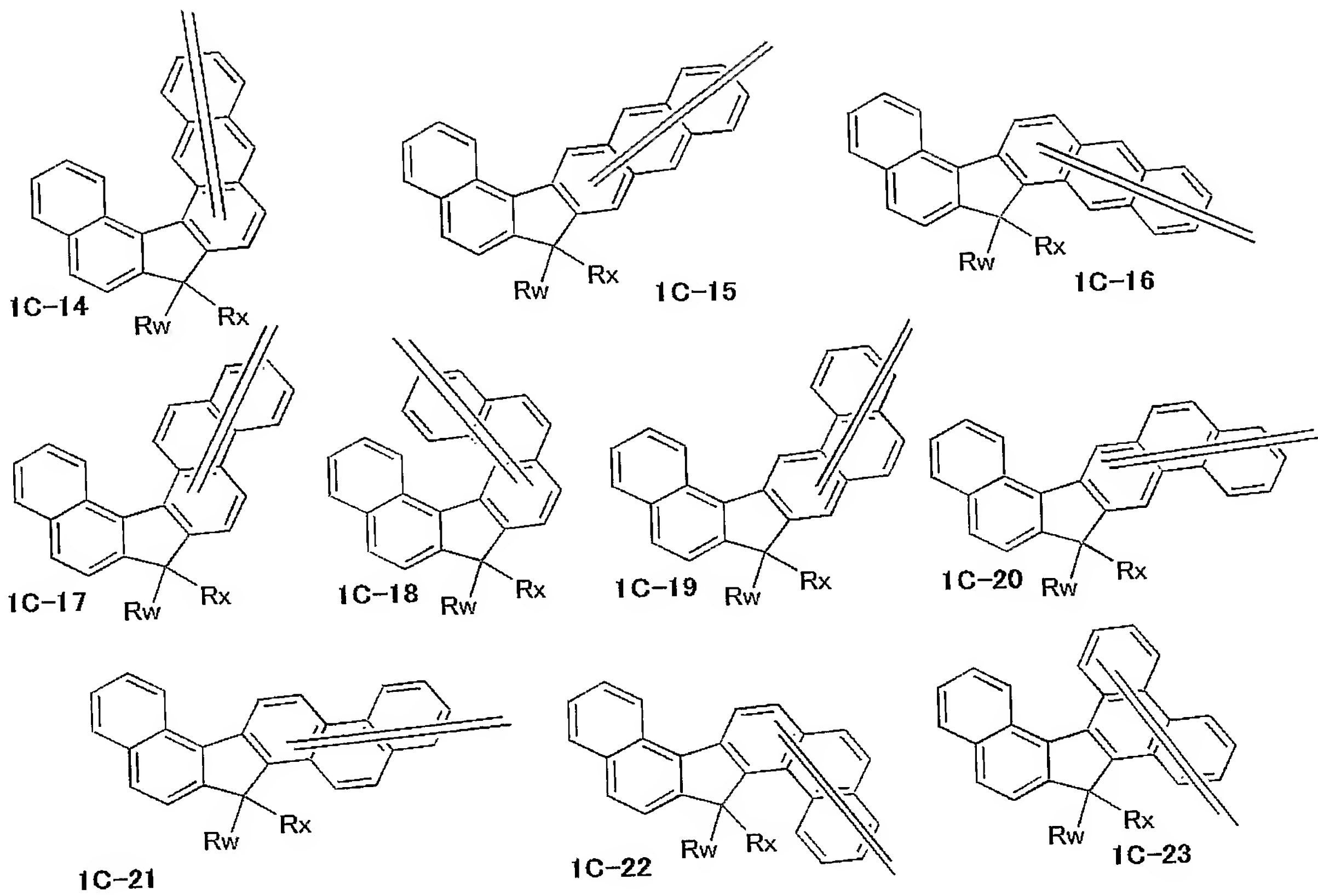
【0054】



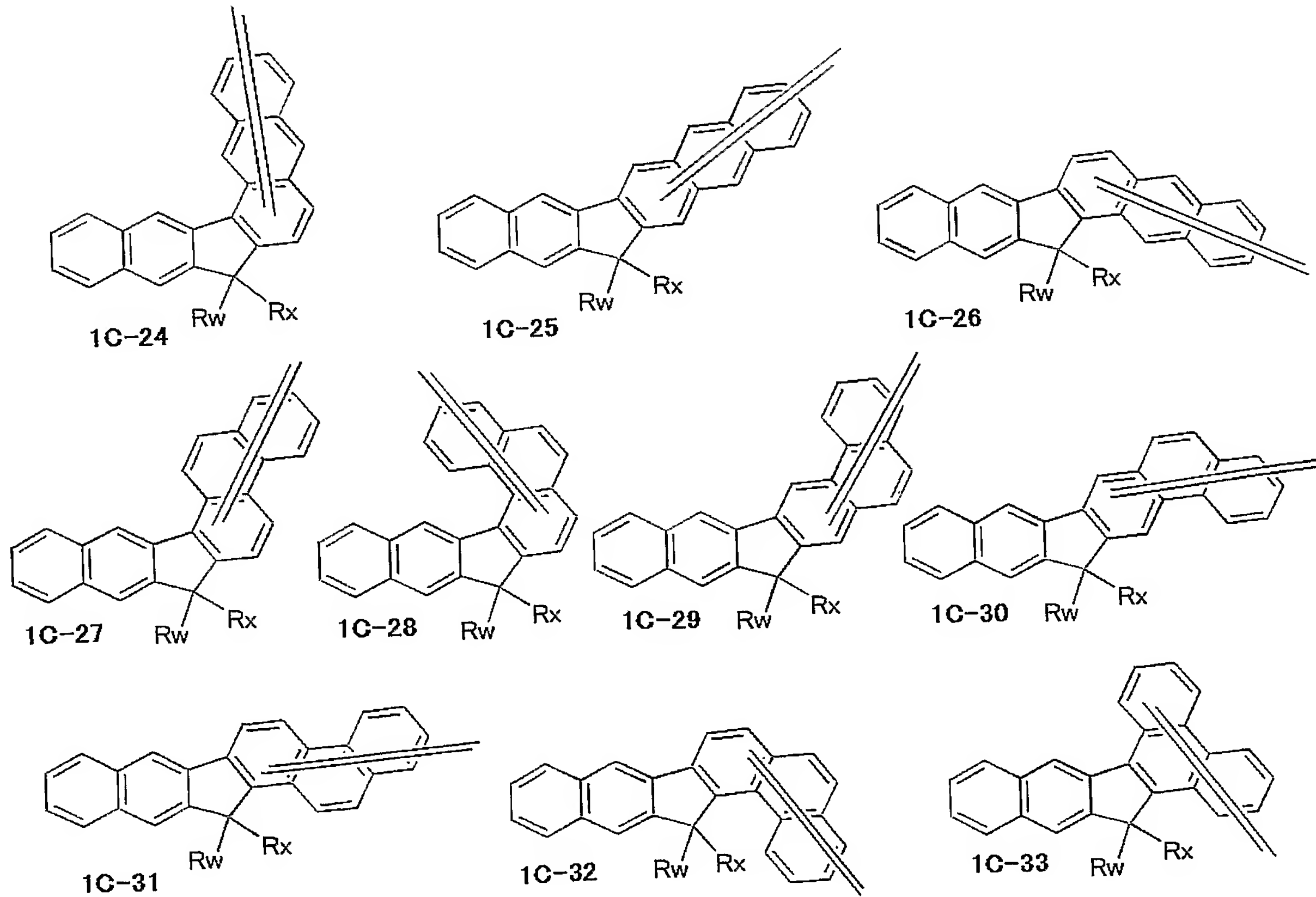
【0055】



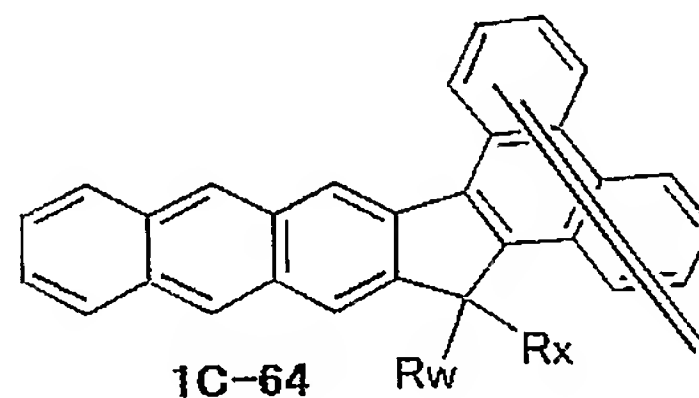
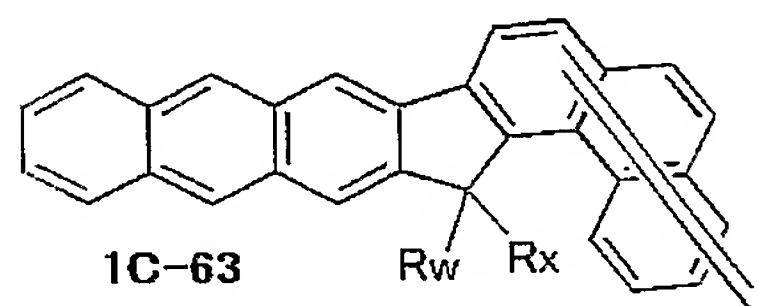
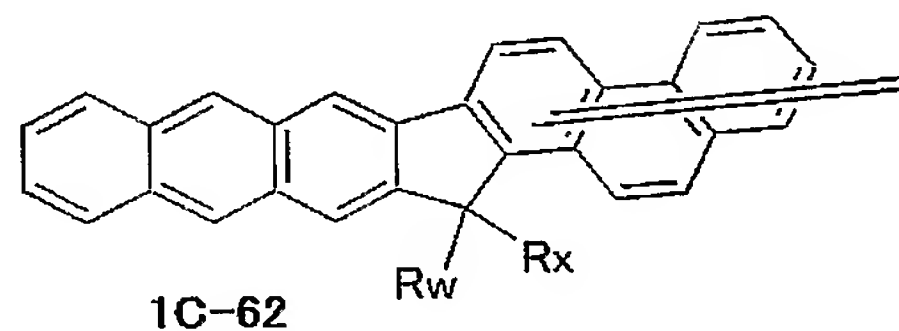
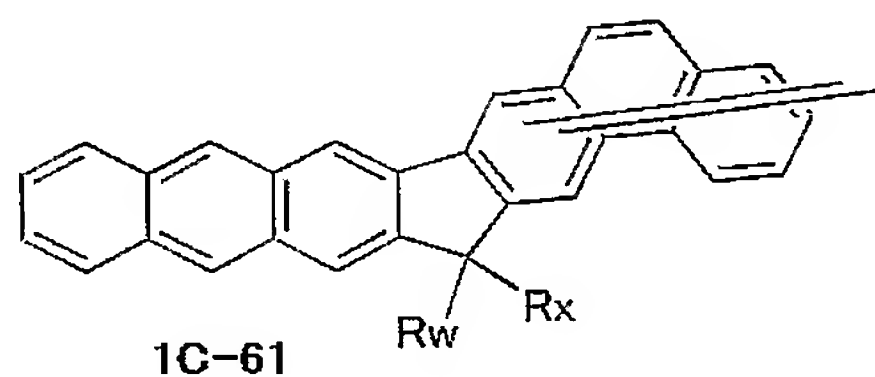
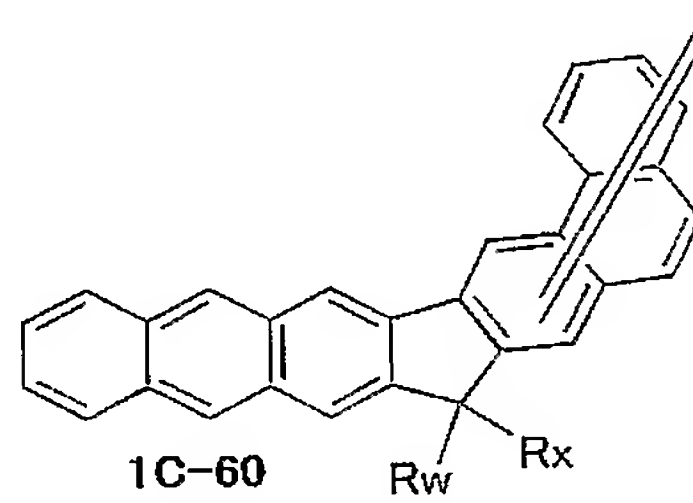
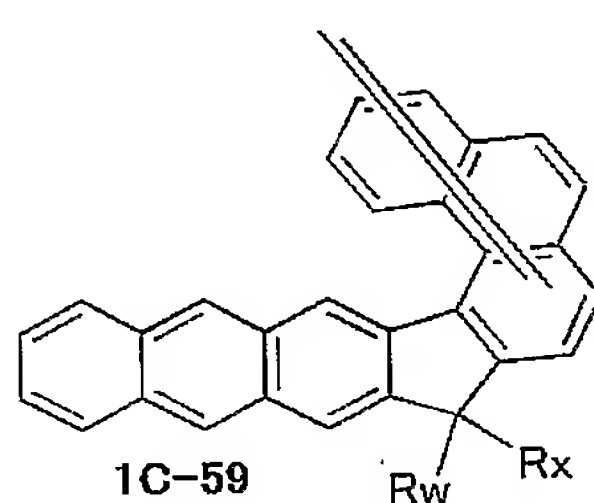
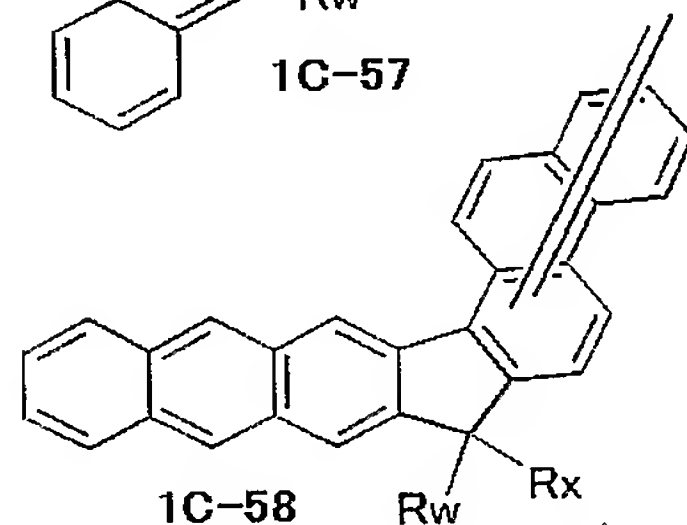
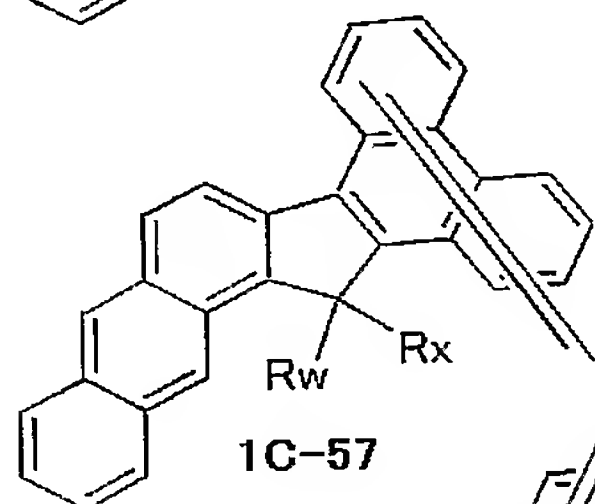
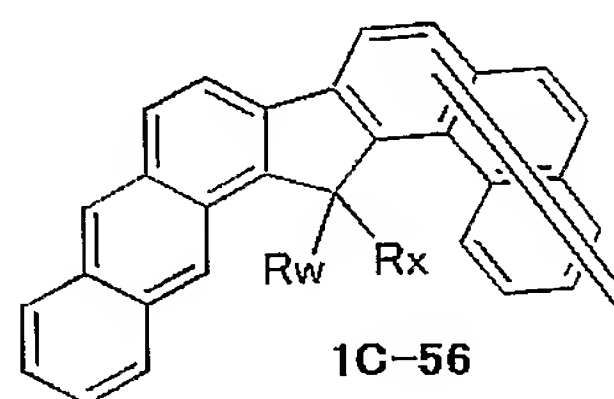
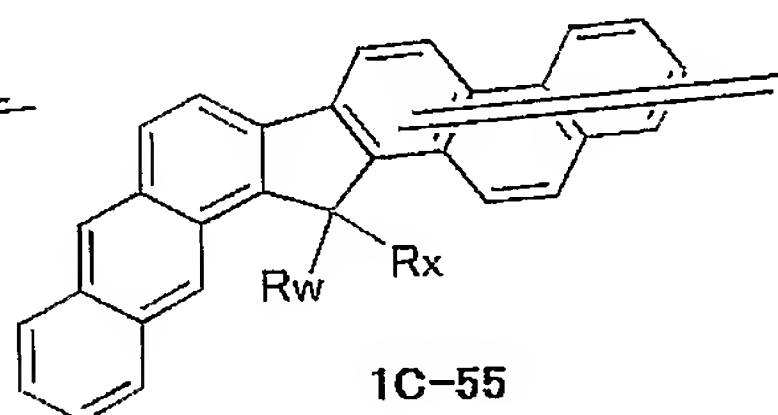
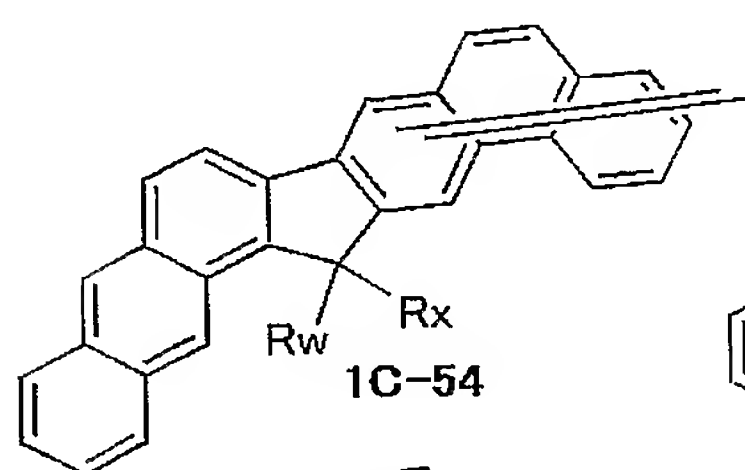
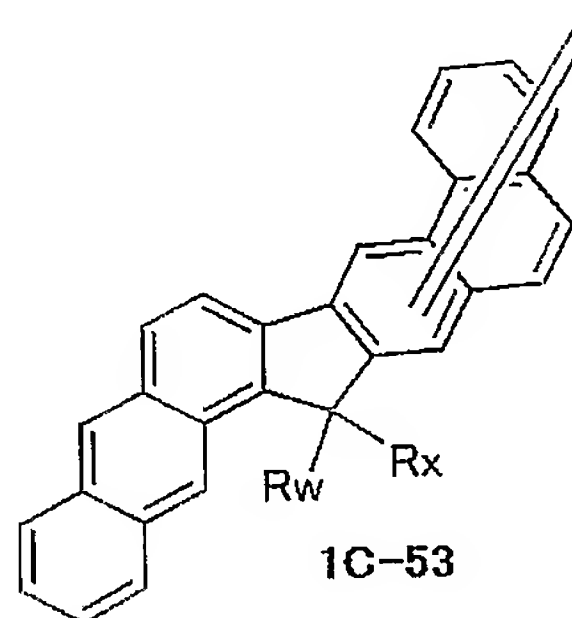
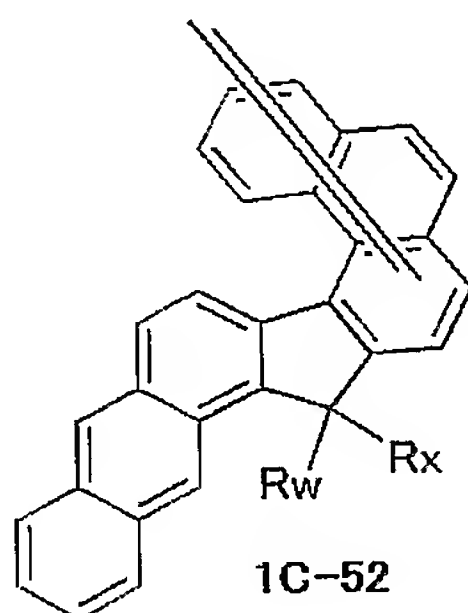
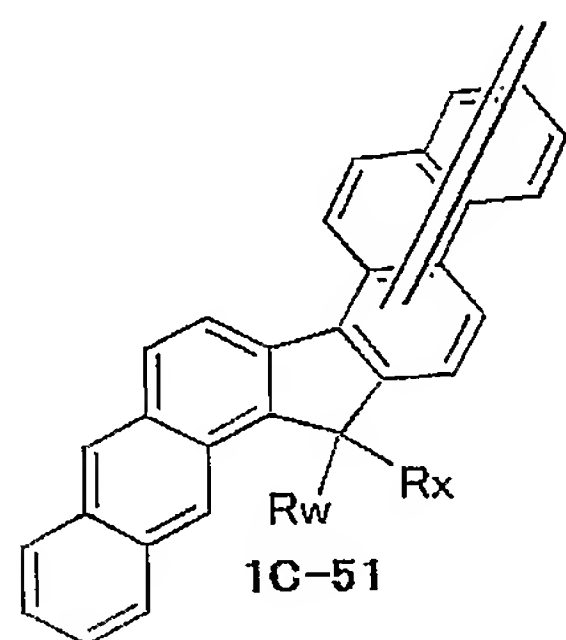
【0056】



【 0 0 5 7 】



【 0 0 5 8 】

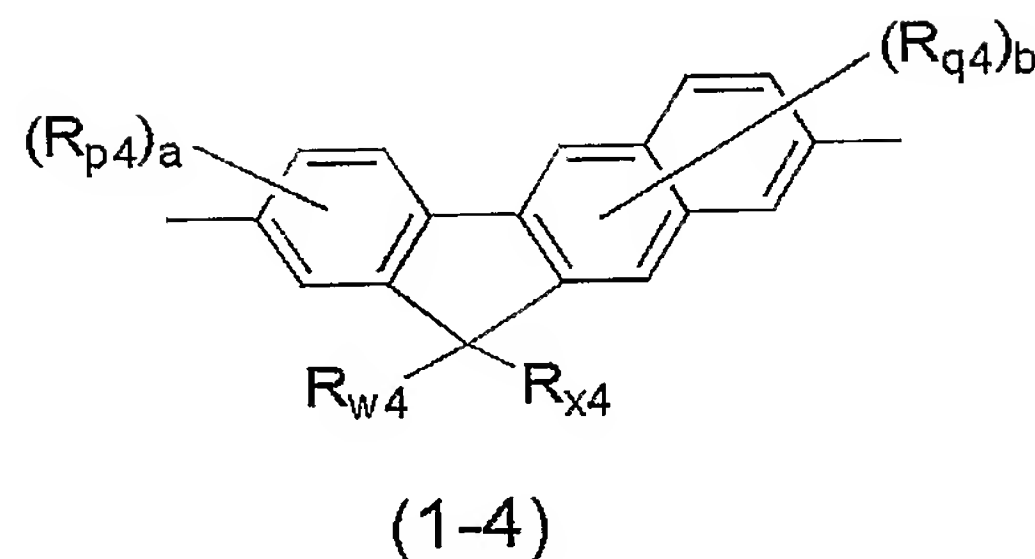
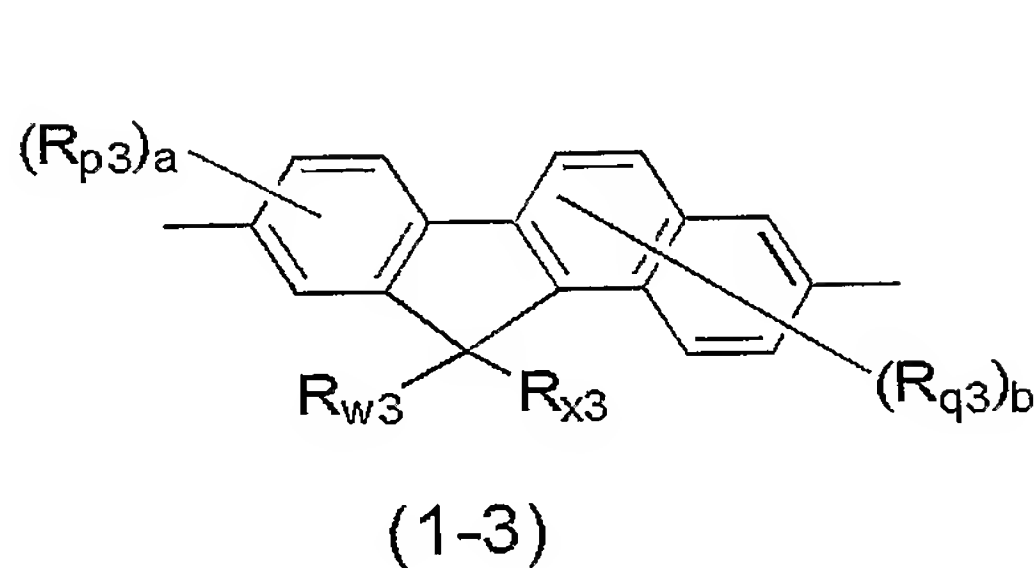
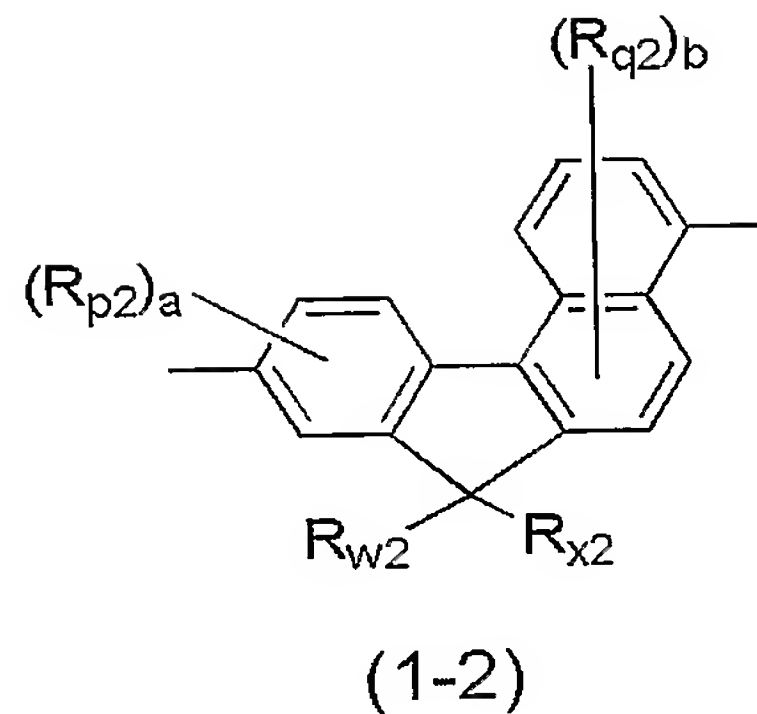
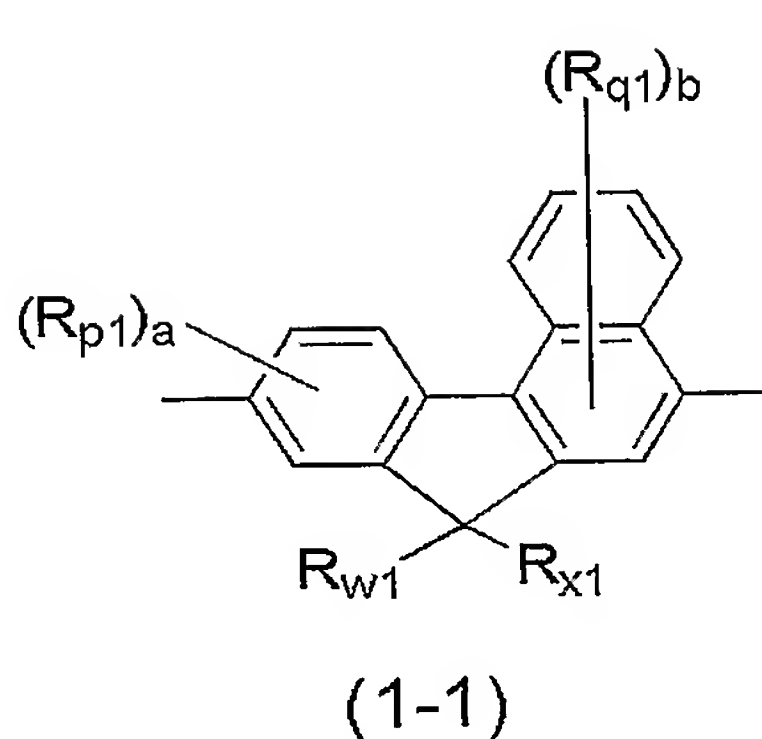


[式中、R_wおよびR_xは前記と同じ意味を表す。]

【0061】

上記式(1)で示される繰り返し単位において、好ましくは、2つの結合手がそれぞれA環およびB環上に一つずつ存在するものであり、より好ましくは、A環とB環が、それぞれベンゼン環とナフタレン環との組合せからなるものである。

中でも、下記式(1-1)、(1-2)で示される繰り返し単位、(1-3)、(1-4)で示される繰り返し単位が好ましい。



〔式中、 R_{p1} 、 R_{q1} 、 R_{p2} 、 R_{q2} 、 R_{p3} 、 R_{q3} 、 R_{p4} および R_{q4} はそれぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を表す。 a は0～3の整数を表し、 b は0～5の整数を表す。 R_{p1} 、 R_{q1} 、 R_{p2} 、 R_{q2} 、 R_{p3} 、 R_{q3} 、 R_{p4} および R_{q4} が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。 R_{w1} 、 R_{x1} 、 R_{w2} 、 R_{x2} 、 R_{w3} 、 R_{x3} 、 R_{w4} および R_{x4} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を表し、 R_{w1} と R_{x1} 、 R_{w2} と R_{x2} 、 R_{w3} と R_{x3} 、 R_{w4} と R_{x4} はそれぞれ互いに結合して環を形成していてもよい。〕

【0062】

上記式(1-1)、(1-2)、(1-3)または(1-4)において、 R_{p1} 、 R_{q1} 、 R_{p2} 、 R_{q2} 、 R_{p3} 、 R_{q3} 、 R_{p4} および R_{q4} としてはアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、置換アミノ基、置換シリル基、フッ素原子、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基およびシアノ基が好ましく、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基がさらに好ましい。

【0063】

上記式(1-1)、(1-2)、(1-3)および(1-4)において、 R_{w1} 、 R_{x1} 、 R_{w2} 、 R_{x2} 、 R_{w3} 、 R_{x3} 、 R_{w4} および R_{x4} としてはアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、置換アミノ基、置換シリル基、フッ素原子、

アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基およびシアノ基が好ましく、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基がより好ましく、アルキル基、アルコキシ基、アリール基がさらに好ましい。

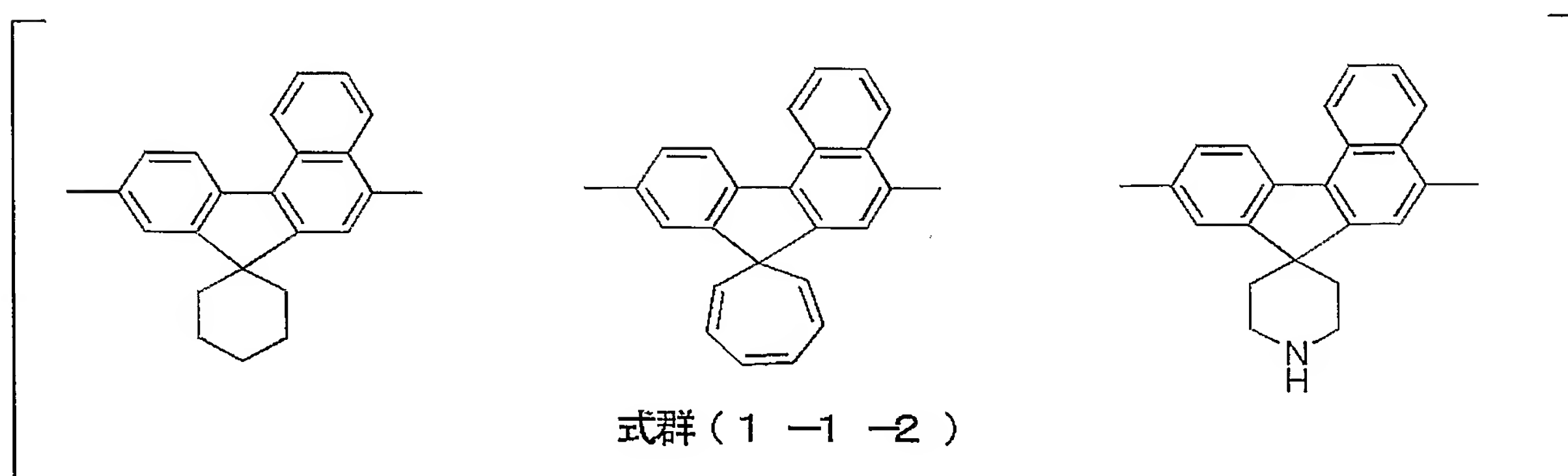
アルキル基、アルコキシ基、アリール基として、より具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、*i*-プロピル基、ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、イソアミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、シクロヘキシルメチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、3, 7-ジメチルオクチル基、ラウリル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基等の炭素数が通常1~20程度の直鎖、分岐または環状のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、*i*-プロピルオキシ基、ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、シクロヘキシルメチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルオキシ基、ラウリルオキシ基、トリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、パーフルオロブトキシ基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、メトキシメチルオキシ基、2-メトキシエチルオキシ基等の炭素数が通常1~20程度のアルコキシ基；フェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基（ $C_1 \sim C_{12}$ は、炭素数1~12であることを示す。以下も同様である。）、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、ペンタフルオロフェニル基等の炭素数が通常6~60程度のアリール基等が例示される。

ここに、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシとして具体的には、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、*i*-プロピルオキシ、ブトキシ、*i*-ブトキシ、*t*-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、シクロヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、3, 7-ジメチルオクチルオキシ、ラウリルオキシなどが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基として具体的にはメチルフェニル基、エチルフェニル基、ジメチルフェニル基、プロピルフェニル基、メシチル基、メチルエチルフェニル基、*i*-プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、*i*-ブチルフェニル基、*t*-ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、イソアミルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、ドデシルフェニル基などが例示される。

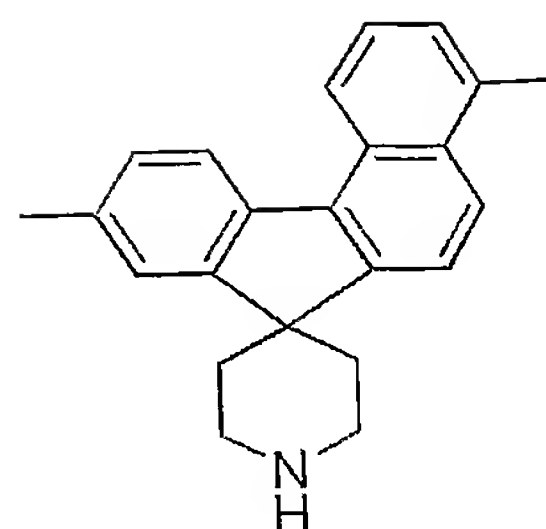
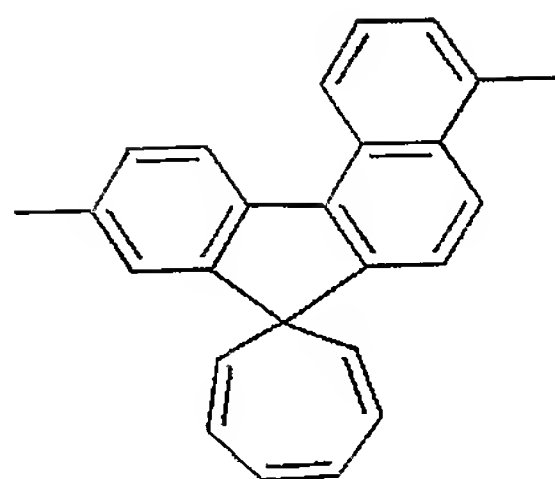
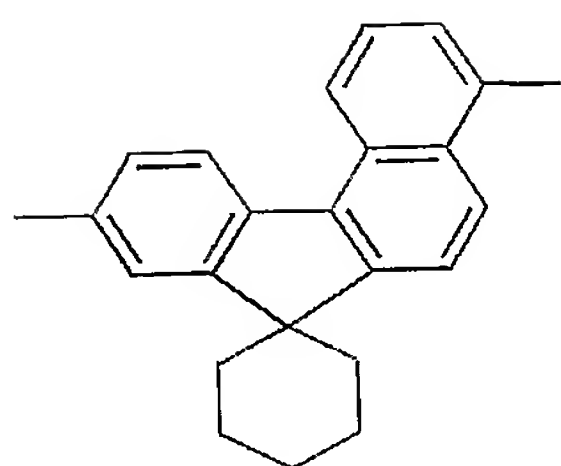
【0064】

上記式(1-1)、(1-2)、(1-3)および(1-4)で示される繰り返し単位の実例として、 R_{w1} と R_{x1} 、 R_{w2} と R_{x2} 、 R_{w3} と R_{x3} 、 R_{w4} と R_{x4} がそれぞれ互いに結合して環を形成しているものとしては、それぞれ、下記式群(1-1-2)、(1-2-2)、(1-3-2)および(1-4-2)が例示される。

【0065】

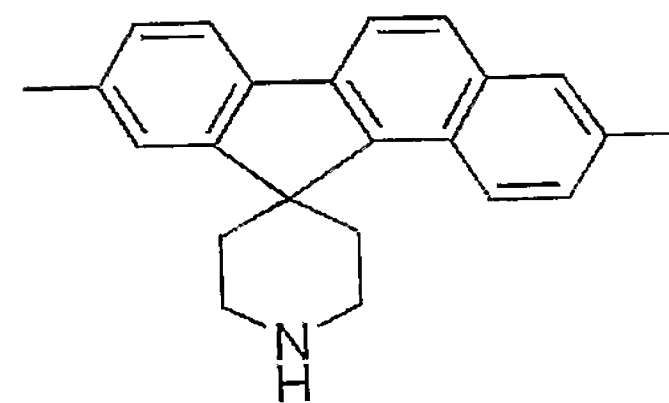
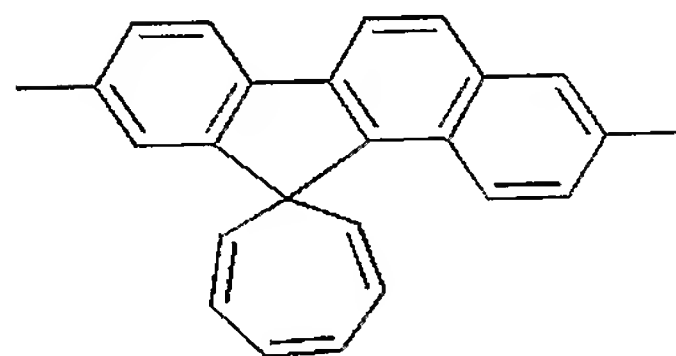
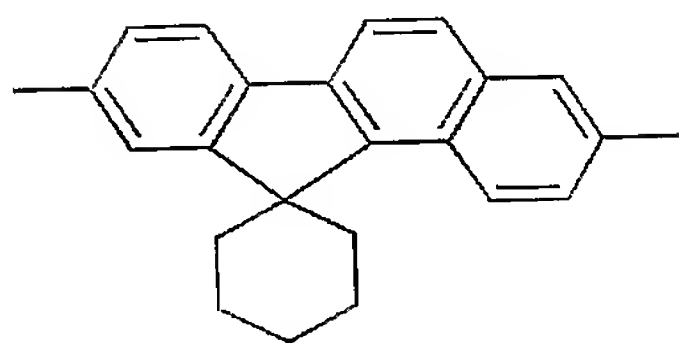


【0066】



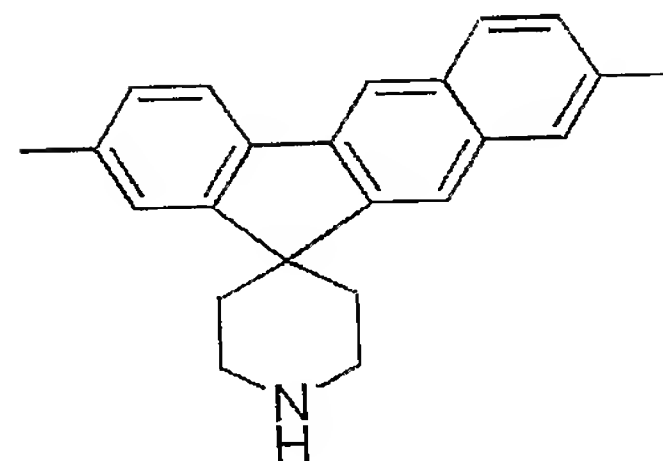
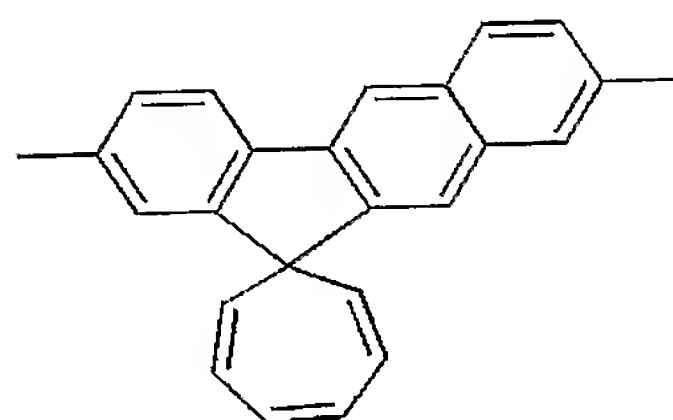
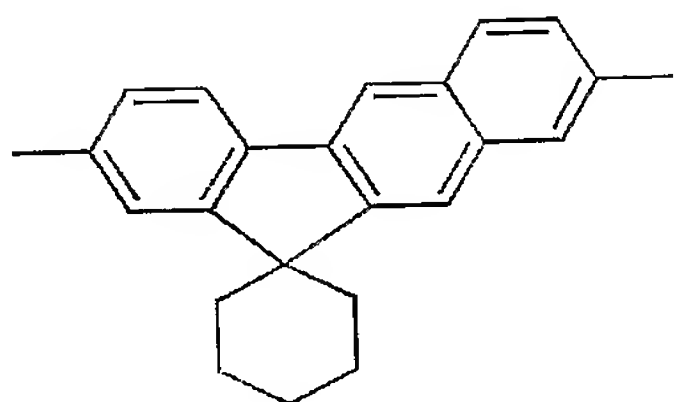
式群 (1-2-2)

【0067】



式群 (1-3-2)

【0068】



式群 (1-4-2)

【0069】

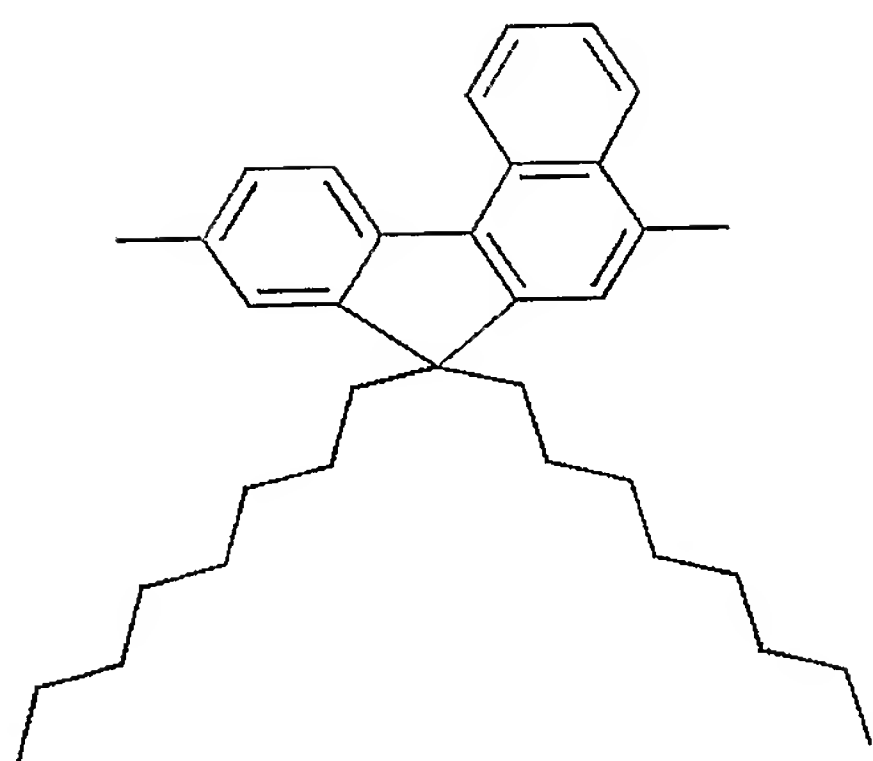
上記式 (1-1) および (1-2) において、 $a = b = 0$ であることが、高分子量化の観点および耐熱性向上の観点から好ましい。

【0070】

本発明の高分子化合物のなかで、原料化合物の合成の容易さからは、式 (1-1)、(1-3)、(1-4) で示される繰り返し単位を含むものが好ましく、さらに好ましくは式 (1-1) である。

【0071】

合成した高分子化合物の溶解性を向上させる観点から、 R_{w1} 、 R_{x1} はアルキル基が好ましく、炭素数が 3 以上のものがさらに好ましく、7 以上がより好ましく、8 以上がさらに好ましい。最も好ましくは n-オクチル基であり、下記式 (16) で示される構造である。



(16)

【0072】

本発明の高分子化合物としては、繰返し単位として、インデン環にナフタレン環が縮合してなる構造を有し、該インデン環の5員環と該ナフタレン環とは、共通原子として2個の炭素原子を持ち、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^8$ であることを特徴とする高分子化合物があげられる。『該インデン環の5員環と該ナフタレン環とは、共通原子として2個の炭素原子を持ち、』とは、言い換えれば、『該インデン環の5員環と該ナフタレン環が、該5員環の隣接する2個の炭素原子を共有し、』ということである。

【0073】

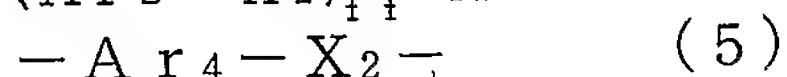
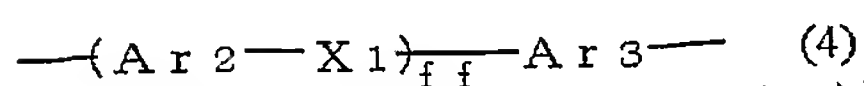
本発明の高分子化合物が有する繰返し単位(1)の量の合計は、本発明の高分子化合物が有する全繰返し単位の合計の通常1モル%以上100モル%以下であり、20モル%以上であることが好ましく、30モル%以上100モル%以下であることがさらに好ましい。

【0074】

本発明の高分子化合物の中で、繰返し単位として式(1)で示される繰返し単位を2種類有するものとしては、2種の繰返し単位であって、繰返し単位の置換基を除いた環構造が同一で、芳香環上の置換基の有無、置換基の種類、 R_w および R_x のいずれかが異なる2種の繰返し単位(繰返し単位(a)(b)と呼ぶ)からなる共重合体であるものが挙げられる。この共重合体は、繰返し単位(a)のみからなる単独重合体、繰返し単位(b)のみからなる単独重合体にくらべて溶解性に優れ得る。具体的には、上記式(1-1)から選ばれる2種からなる共重合体、上記式(1-2)から選ばれる2種からなる共重合体、上記式(1-3)から選ばれる2種からなる共重合体、上記式(1-4)から選ばれる2種からなる共重合体等があげられる。中でも、高分子化合物の製造時における反応性の制御しやすさの観点からは、(a)(b)として、芳香環上に置換基を有しないかまたは、芳香環上の置換基は同一であるものであって、 R_w および/または R_x で示される基が異なるものを有する共重合体が好ましい。

【0075】

本発明の高分子化合物は、発光波長を変化させる観点、発光効率を高める観点、耐熱性を向上させる観点等から、本発明の高分子化合物が有する繰返し単位(1)に加え、それ以外の繰返し単位を1種類以上含む共重合体が好ましい。繰返し単位(1)以外の繰返し単位としては、下記式(3)、式(4)、式(5)または式(6)で示される繰返し単位が好ましい。



-X₃-

(6)

式中、A r₁、A r₂、A r₃およびA r₄はそれぞれ独立にアリーレン基、2価の複素環基または金属錯体構造を有する2価の基を示す。X₁、X₂およびX₃はそれぞれ独立に-C R₉=C R₁₀-、-C≡C-、-N(R₁₁)-、または-(S i R₁₂ R₁₃)_m-を示す。R₉およびR₁₀は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を示す。R₁₁、R₁₂およびR₁₃は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、アリールアルキル基または置換アミノ基を示す。f fは1または2を示す。mは1~12の整数を示す。R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂およびR₁₃がそれぞれ複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。

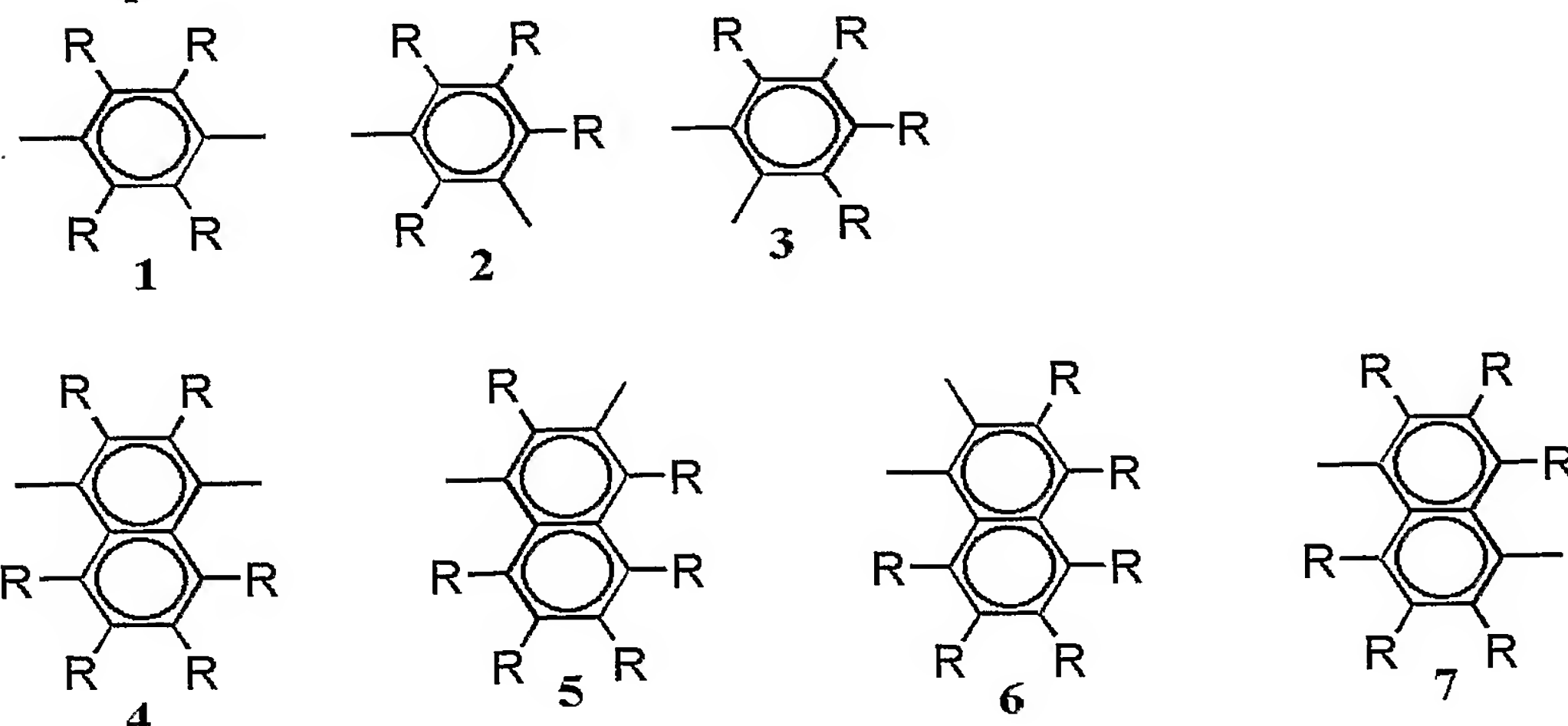
【0076】

ここでアリーレン基とは、芳香族炭化水素から、水素原子2個を除いた原子団であり、縮合環をもつもの、独立したベンゼン環または縮合環2個以上が直接またはビニレン等の基を介して結合したものも含まれる。アリーレン基は置換基を有していてもよい。置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基、シアノ基が挙げられる。

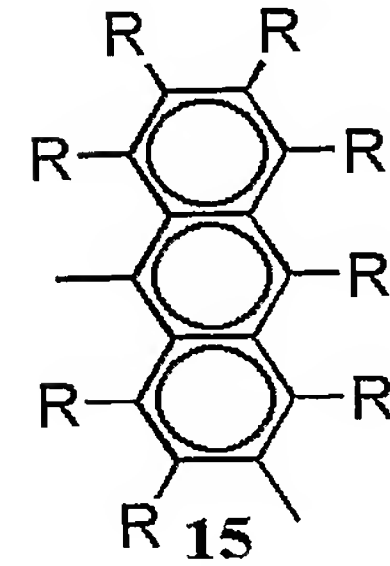
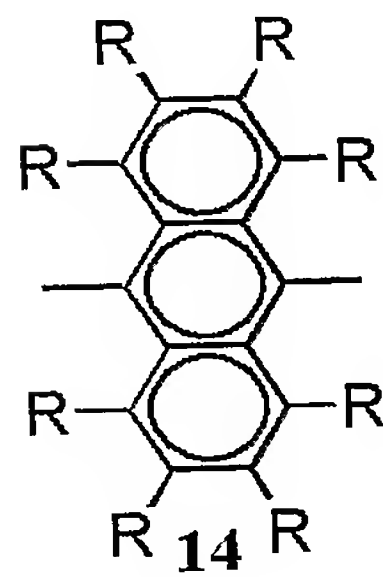
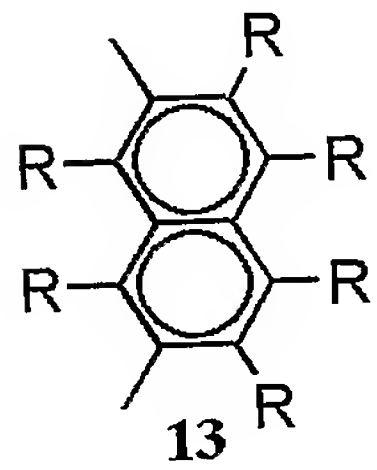
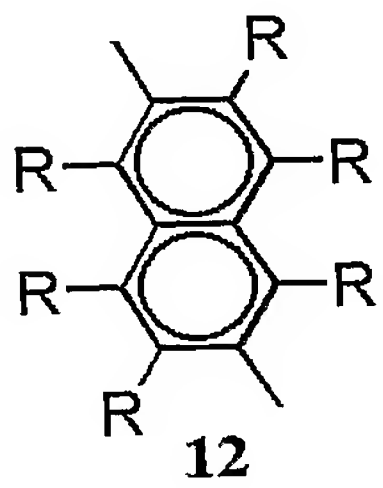
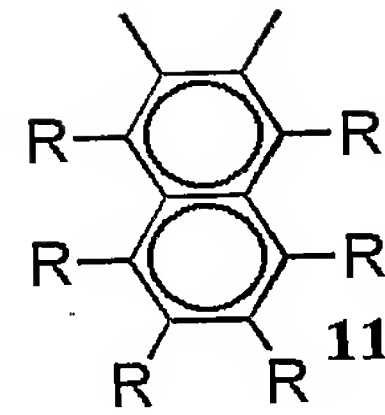
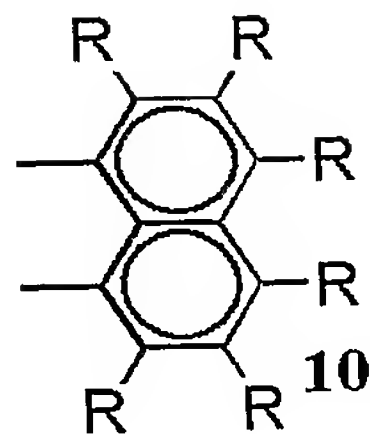
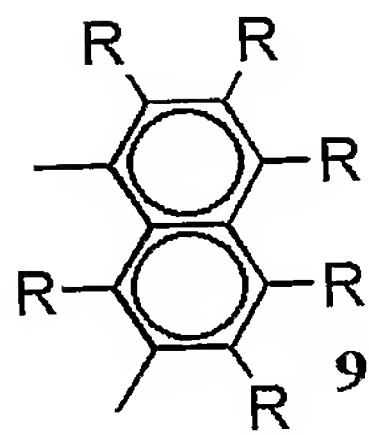
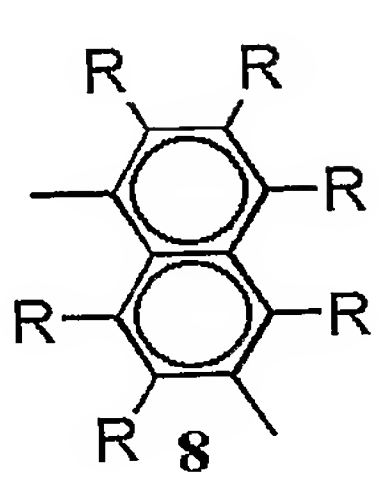
アリーレン基における置換基を除いた部分の炭素数は通常6~60程度であり、好ましくは6~20である。また、アリーレン基の置換基を含めた全炭素数は、通常6~100程度である。

アリーレン基としては、フェニレン基（例えば、下図の式1~3）、ナフタレンジイル基（下図の式4~13）、アントラセン-ジイル基（下図の式14~19）、ビフェニル-ジイル基（下図の式20~25）、フルオレン-ジイル基（下図の式36~38）、ターフェニル-ジイル基（下図の式26~28）、縮合環化合物基（下図の式29~35）、スチルベン-ジイル（下図の式A~D）、ジスチルベン-ジイル（下図の式E、F）などが例示される。中でもフェニレン基、ビフェニレン基、フルオレン-ジイル基、スチルベン-ジイル基が好ましい。

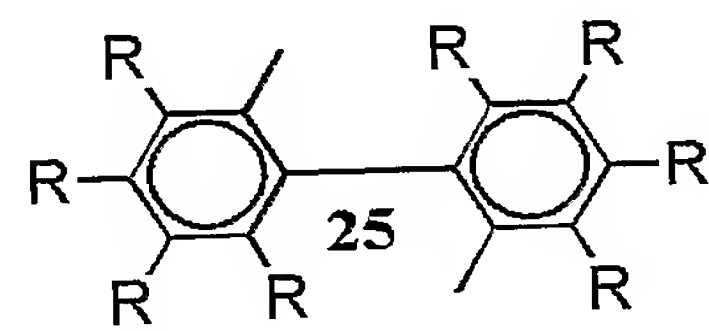
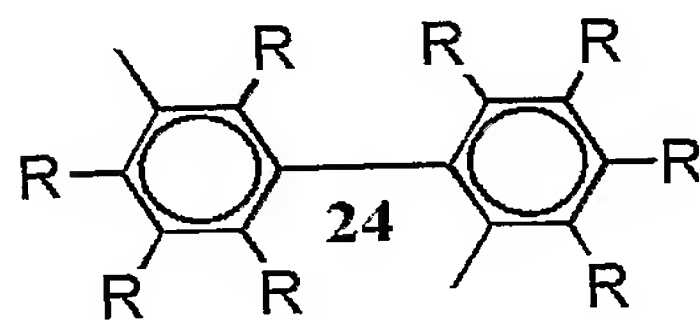
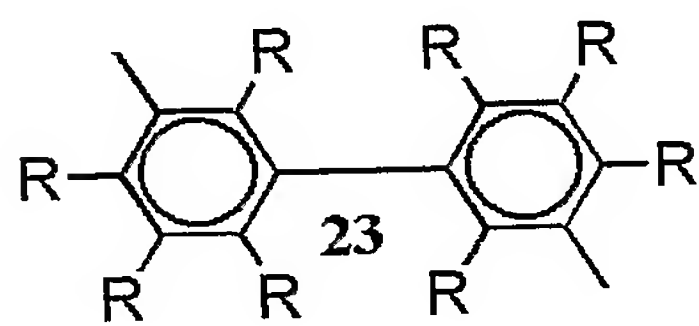
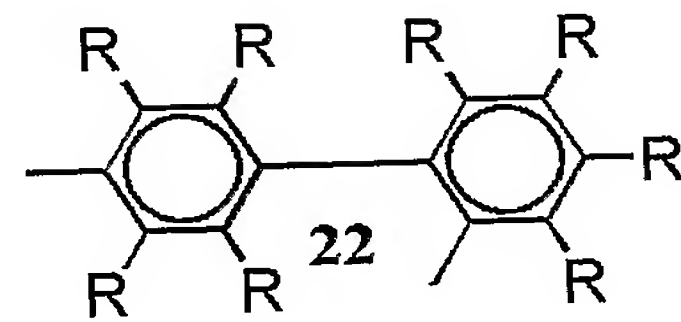
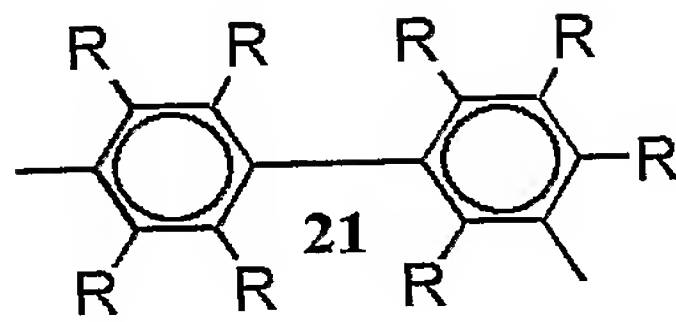
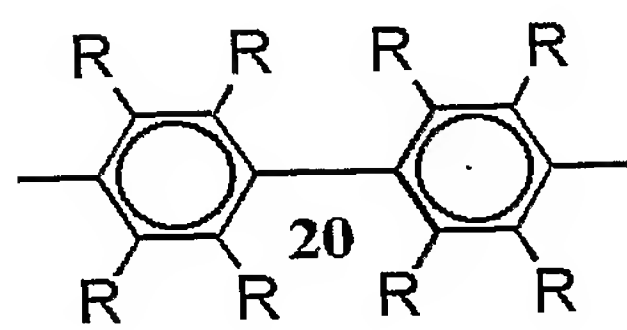
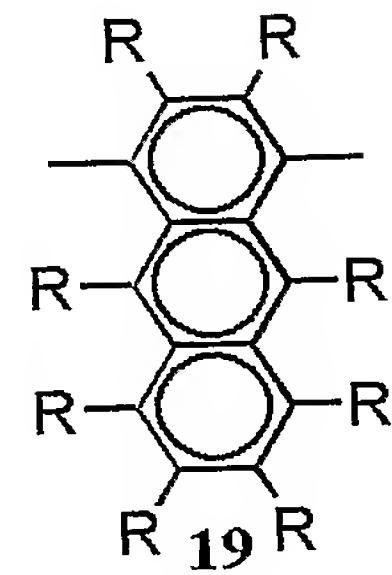
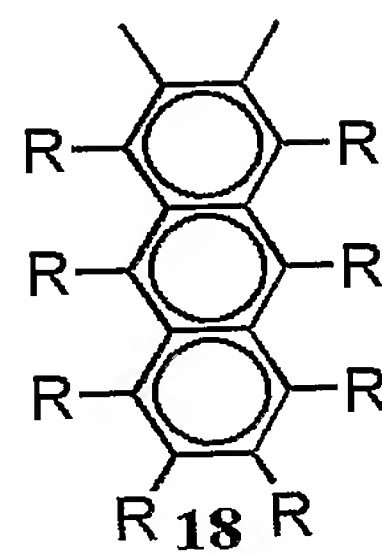
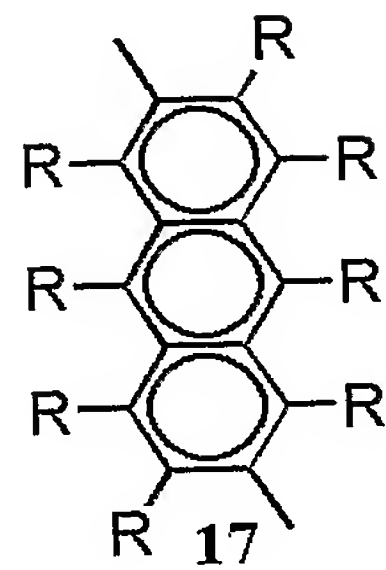
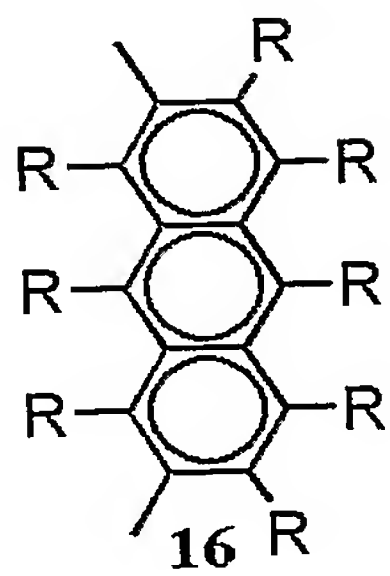
【0077】



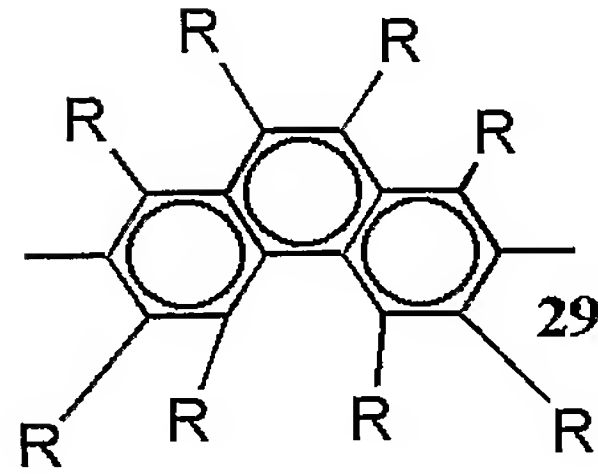
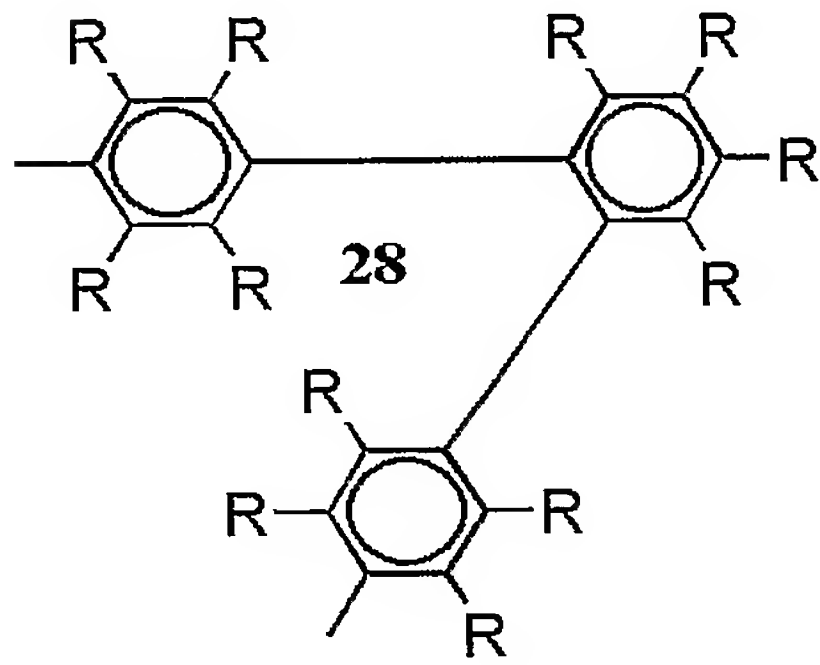
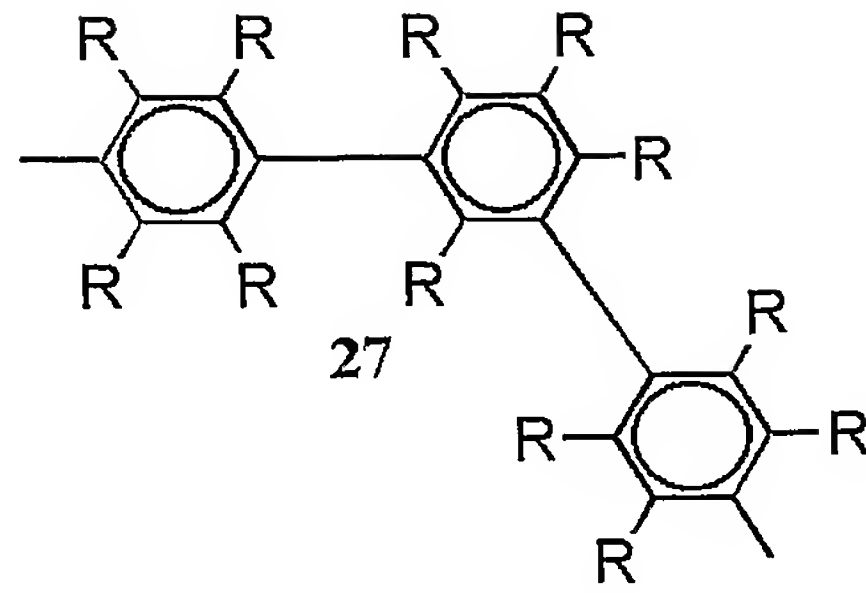
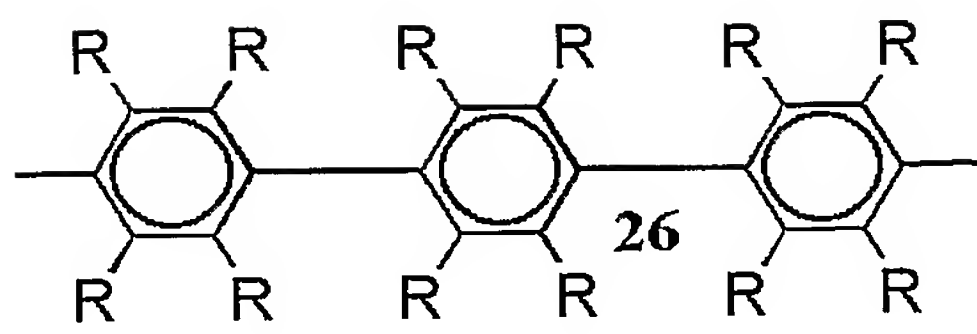
【0078】



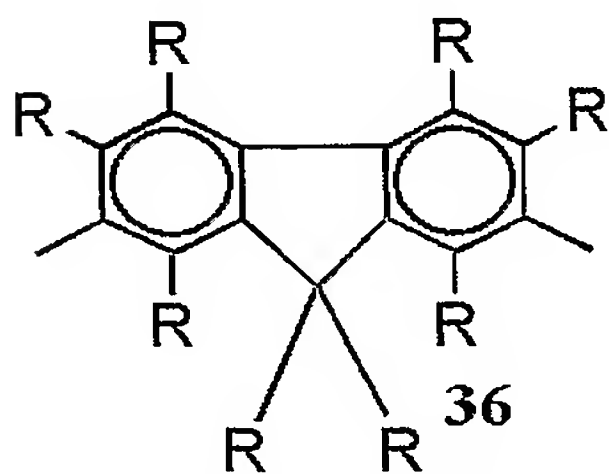
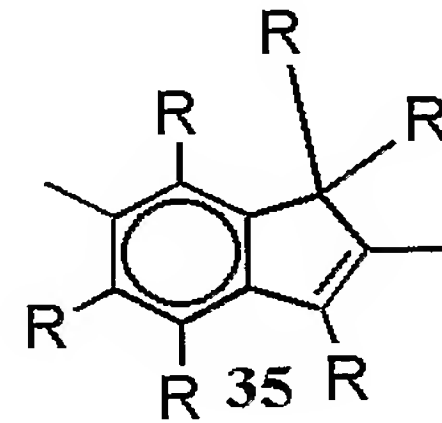
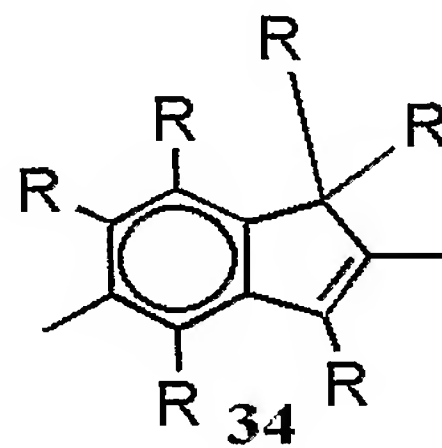
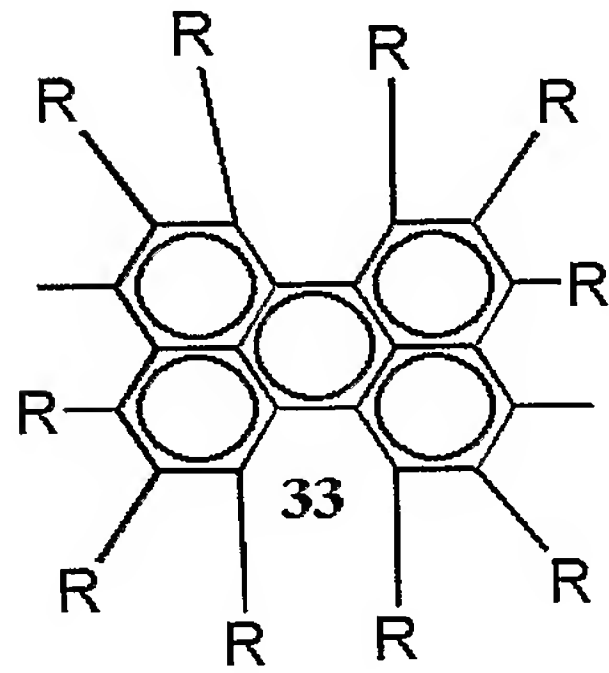
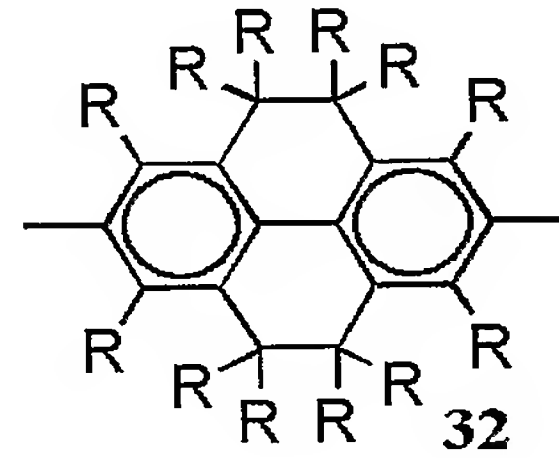
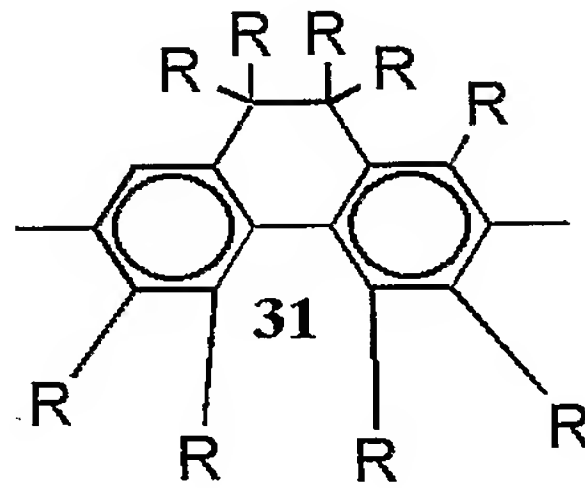
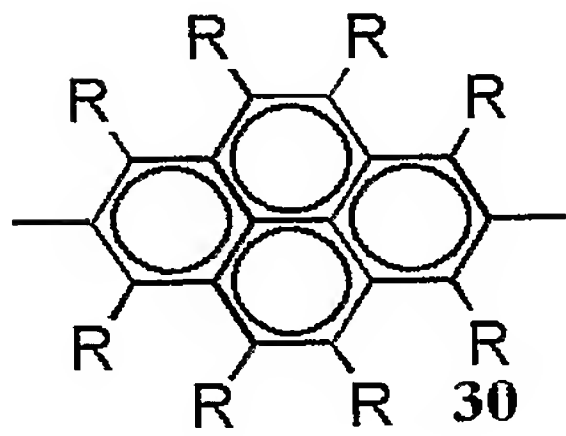
【0079】



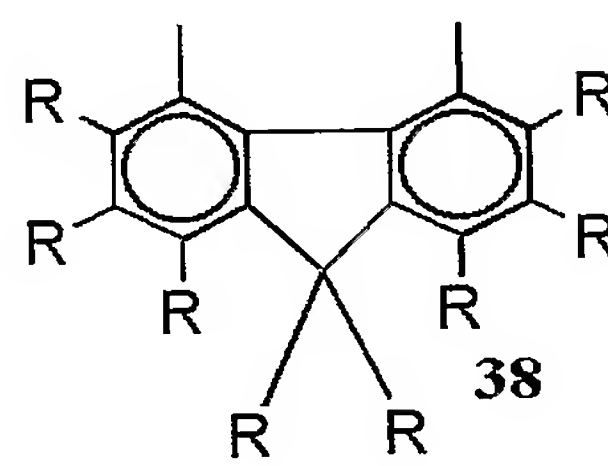
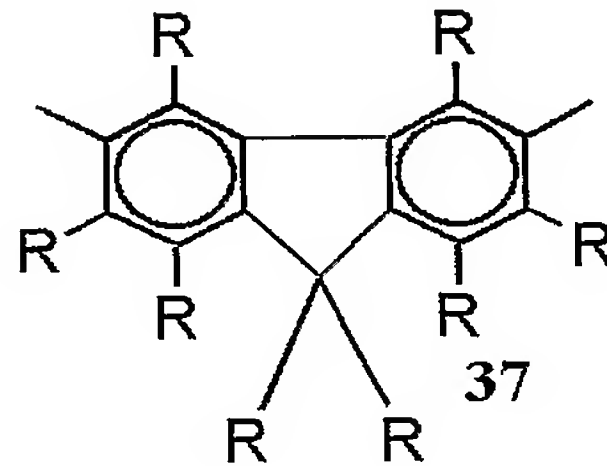
【0080】

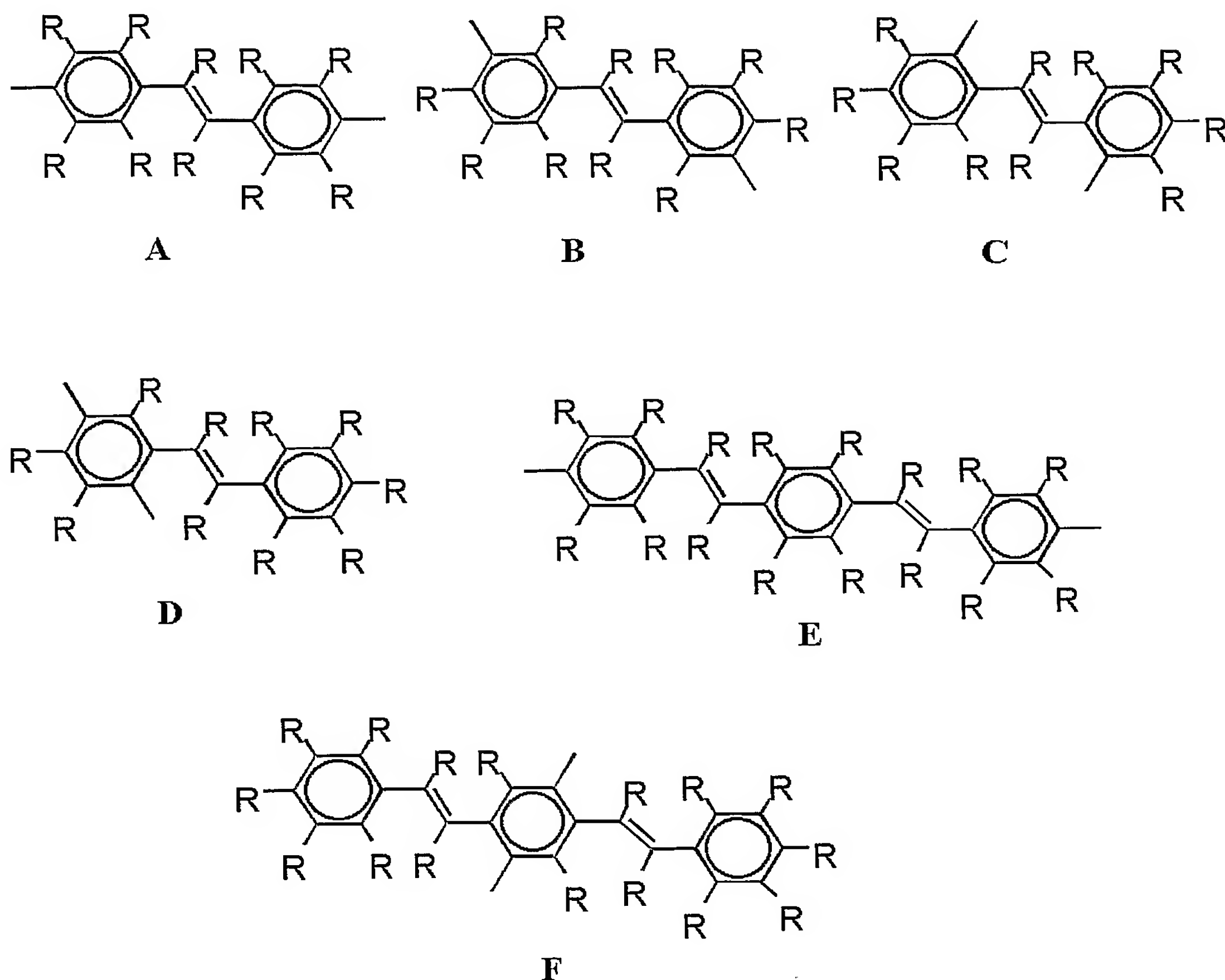


【0081】



【0082】





【0083】

また、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 および Ar_4 における2価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子2個を除いた残りの原子団をいい、該基は置換基を有していてもよい。

ここに複素環化合物とは、環式構造をもつ有機化合物のうち、環を構成する元素が炭素原子だけでなく、酸素、硫黄、窒素、リン、ホウ素、ヒ素などのヘテロ原子を環内に含むものをいう。2価の複素環基の中では、芳香族複素環基が好ましい。

置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基、シアノ基が挙げられる。

2価の複素環基における置換基を除いた部分の炭素数は通常3～60程度である。また、2価の複素環基の置換基を含めた全炭素数は、通常3～100程度である。

【0084】

2価の複素環基としては、例えば以下のものが挙げられる。

ヘテロ原子として、窒素を含む2価の複素環基；ピリジン-ジイル基（下図の式39～44）、ジアザフェニレン基（下図の式45～48）、キノリンジイル基（下図の式49～63）、キノキサリンジイル基（下図の式64～68）、アクリジンジイル基（下図の式69～72）、ビピリジルジイル基（下図の式73～75）、フェナントロリンジイル基（下図の式76～78）、など。

ヘテロ原子としてけい素、窒素、セレンなどを含みフルオレン構造を有する基（下図の式79～93）。

ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環複素環基：（下図の式94～98）が挙げられる。

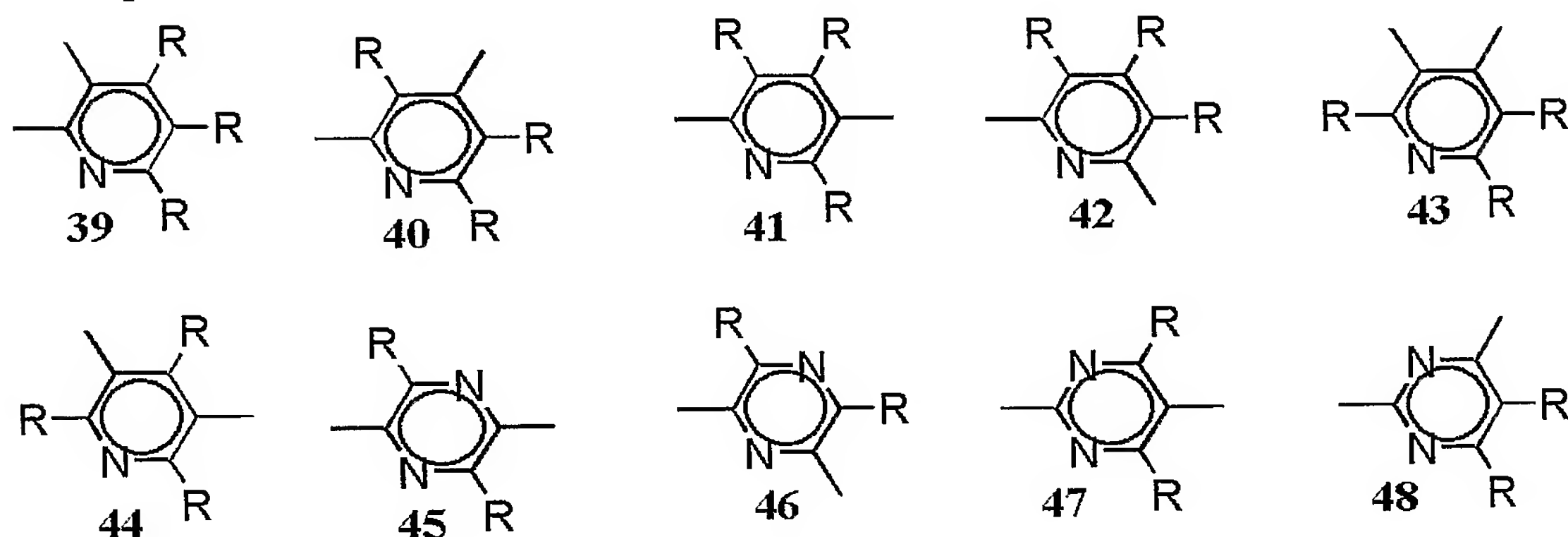
ヘテロ原子としてけい素、窒素、セレンなどを含む5員環縮合複素基：（下図の式99

～110) が挙げられる。

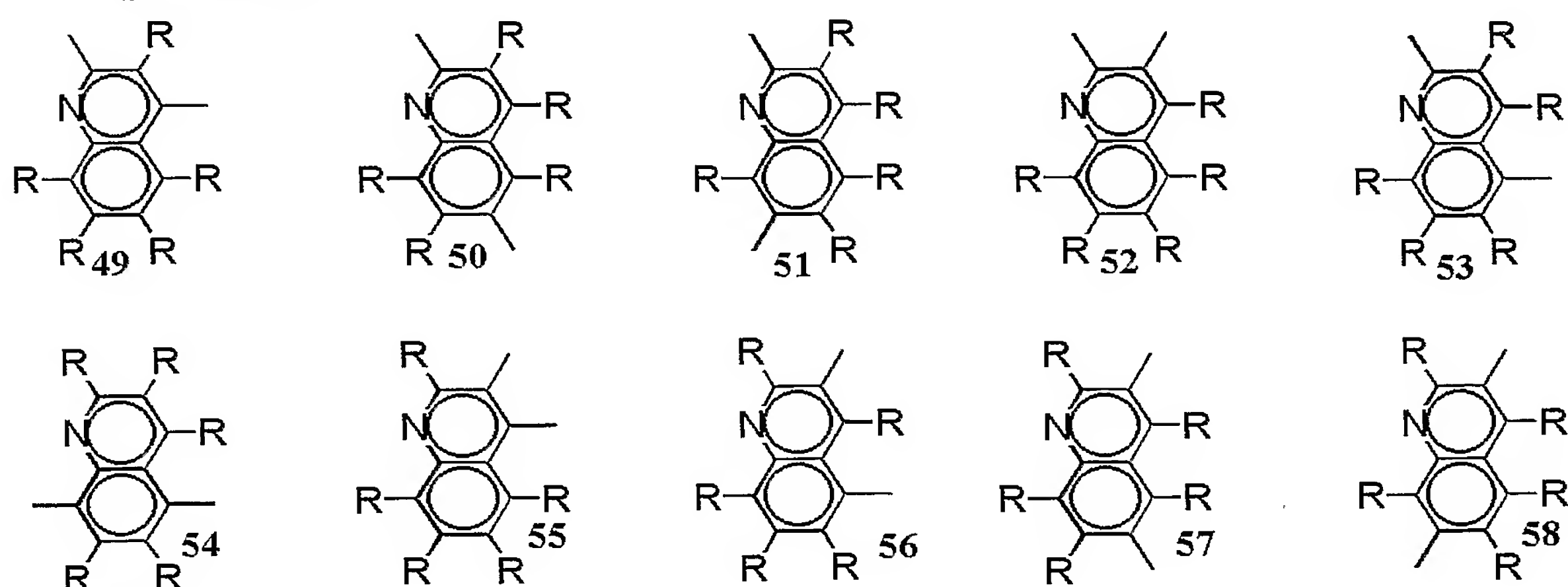
ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環複素環基でそのヘテロ原子の α 位で結合し2量体やオリゴマーになっている基：(下図の式111～112)が挙げられる。

ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環複素環基でそのヘテロ原子の α 位でフェニル基に結合している基：(下図の式113～119)が挙げられる。
ヘテロ原子として酸素、窒素、硫黄、などを含む5員環縮合複素環基にフェニル基やフリル基、チエニル基が置換した基：(下図の式120～125)が挙げられる。

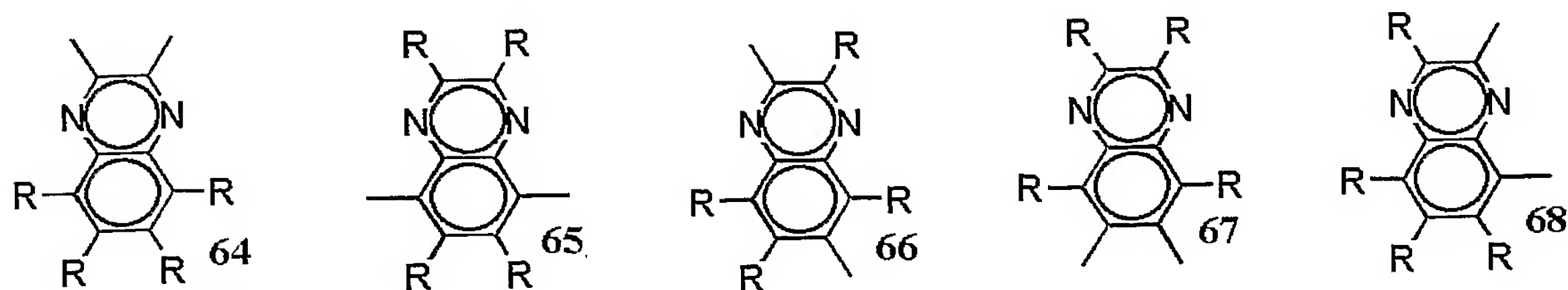
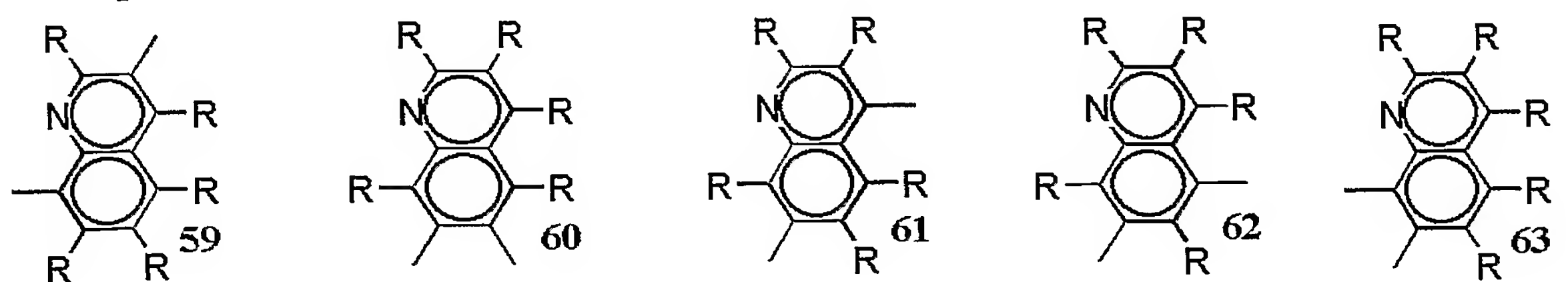
【0085】



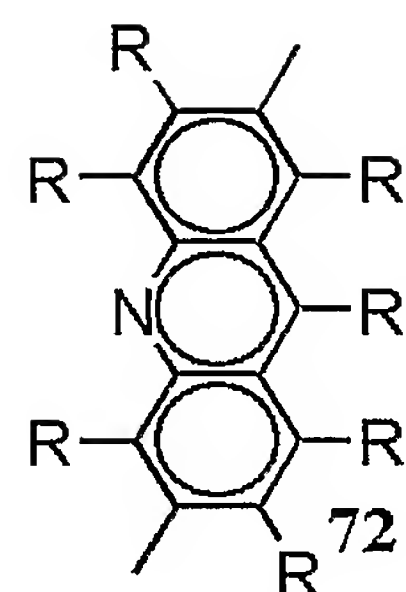
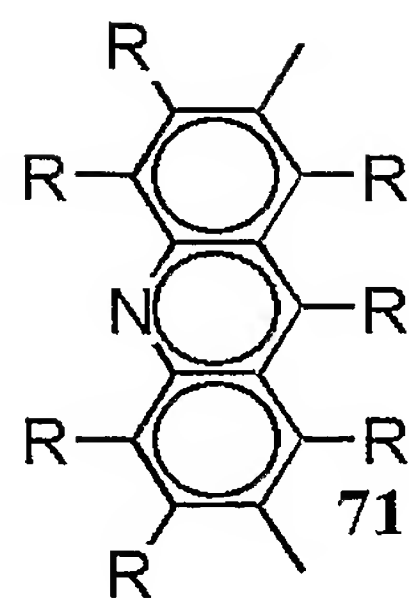
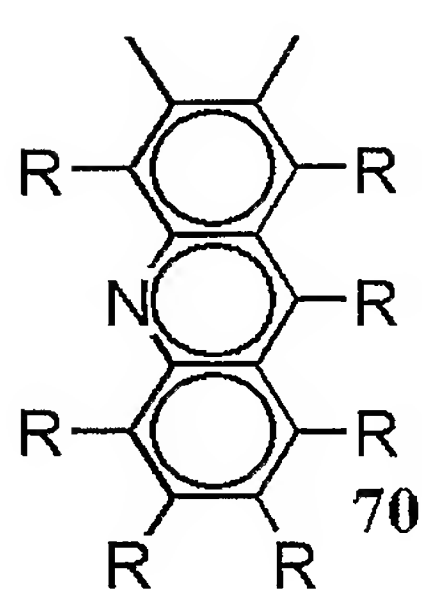
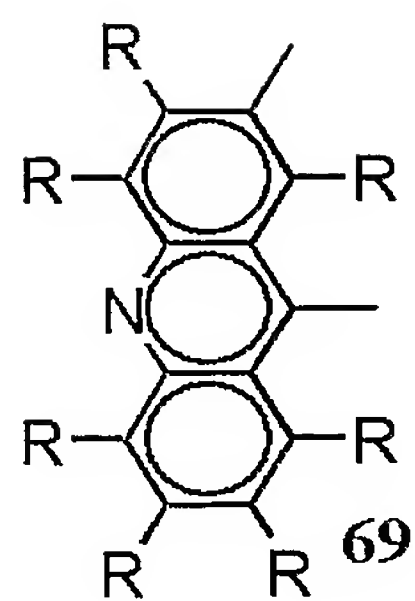
【0086】



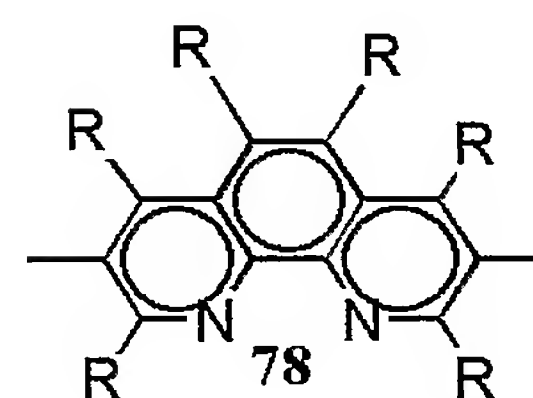
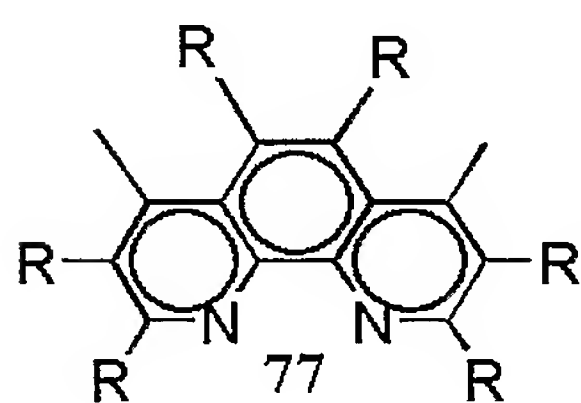
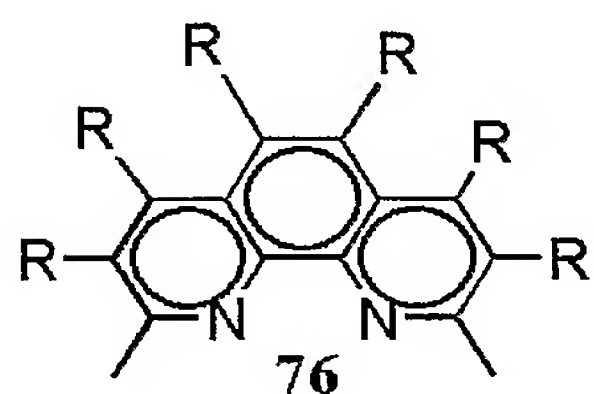
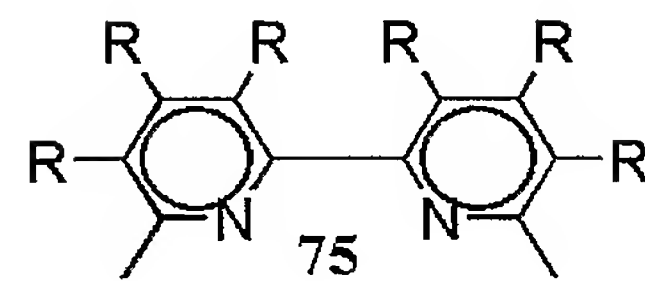
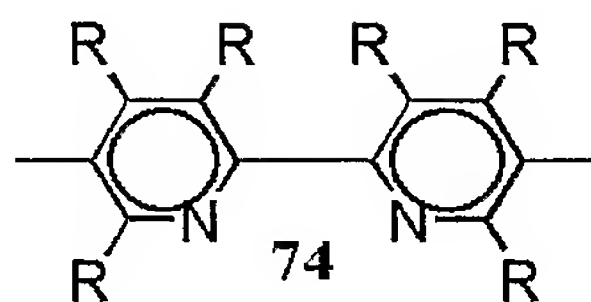
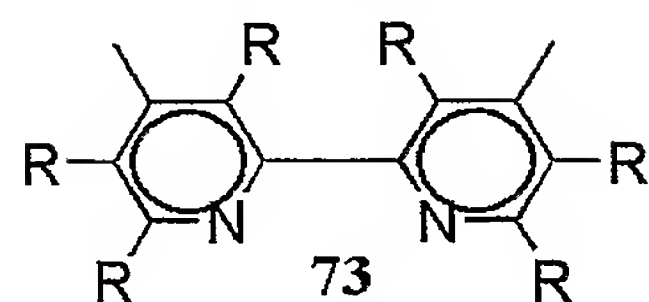
【0087】



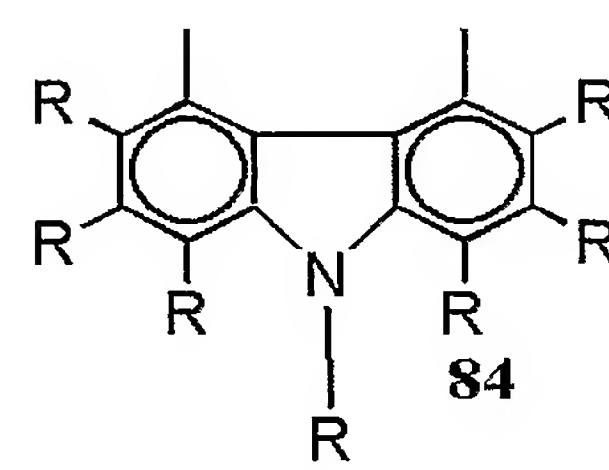
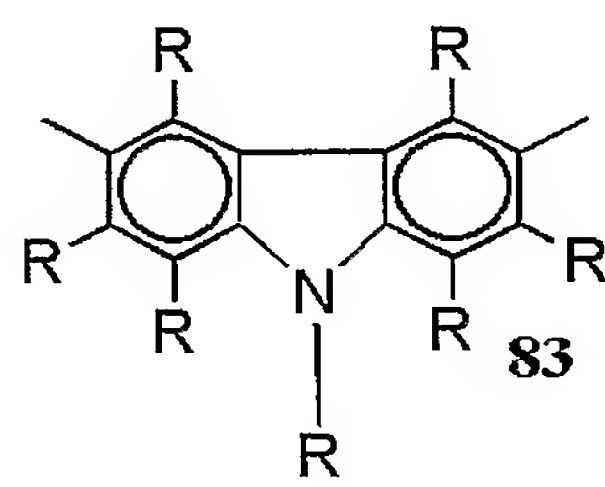
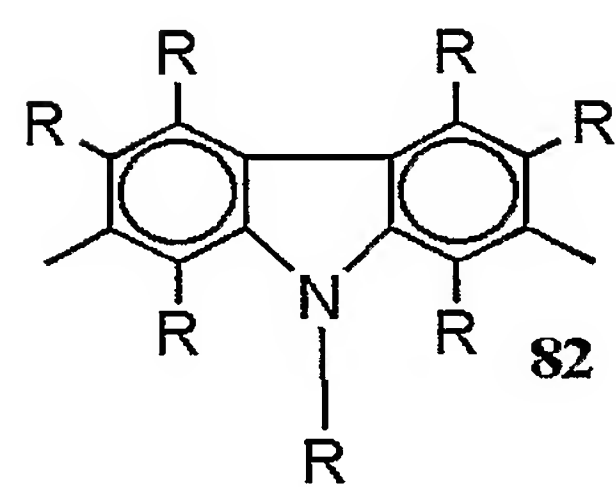
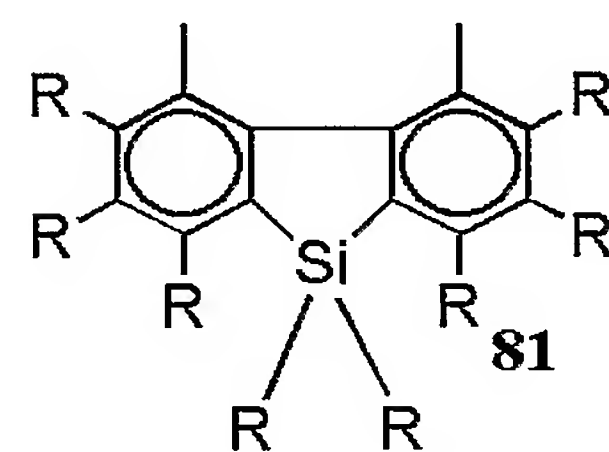
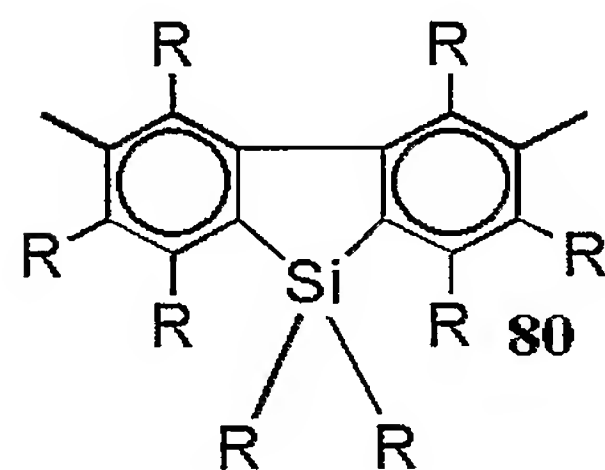
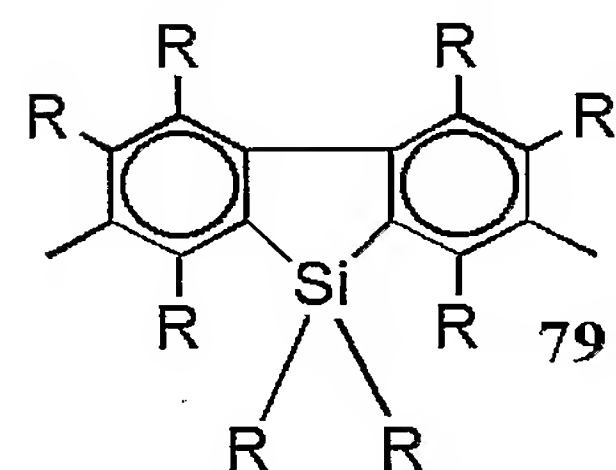
【0088】



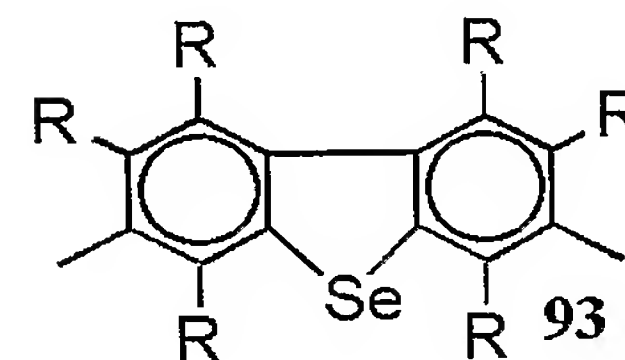
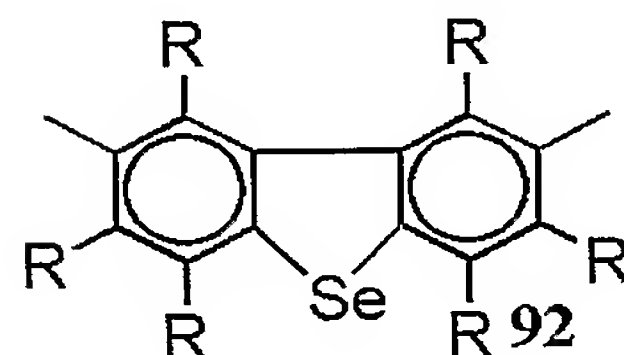
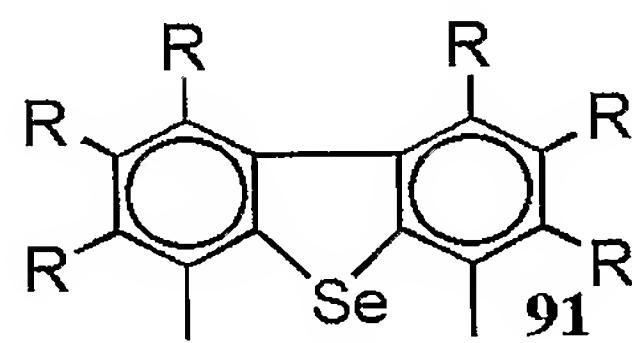
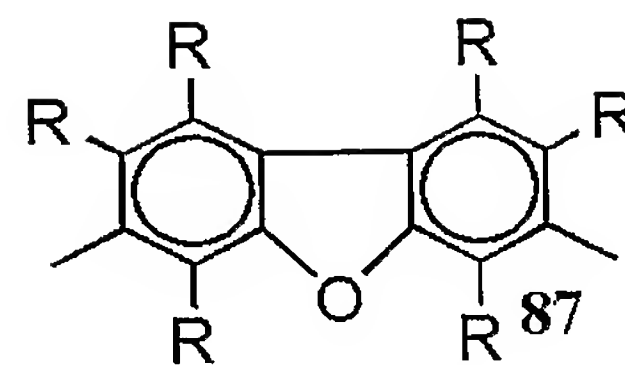
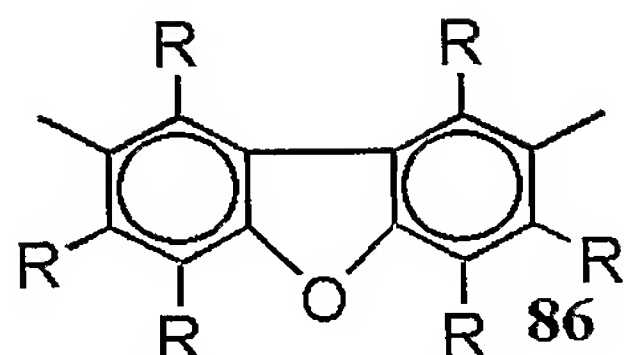
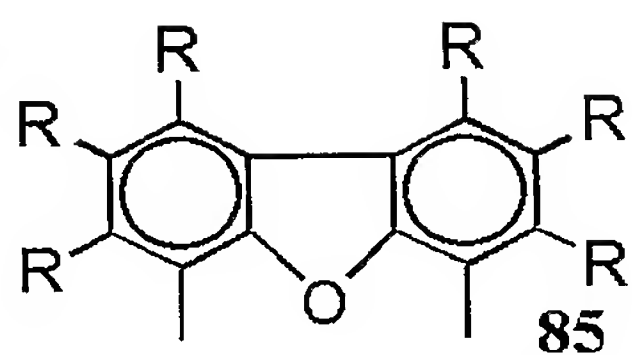
【0089】



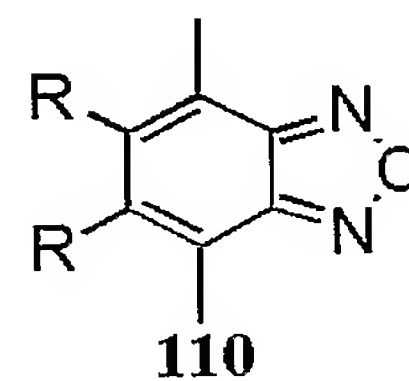
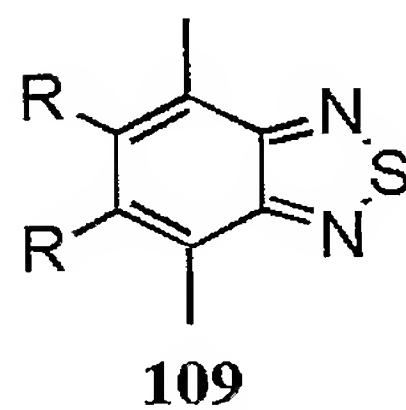
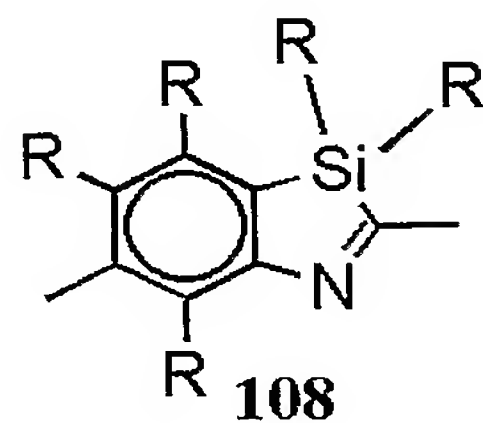
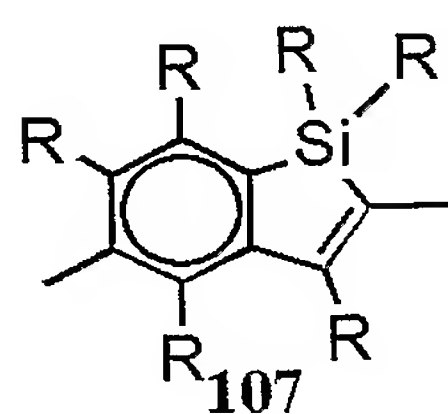
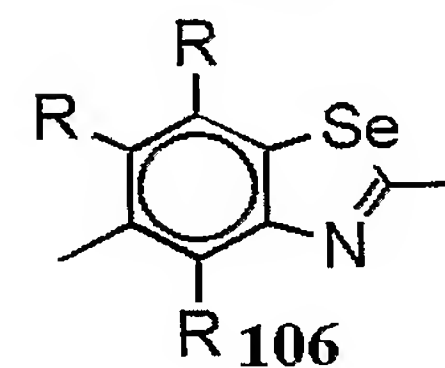
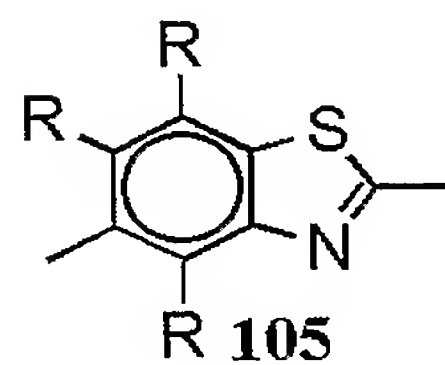
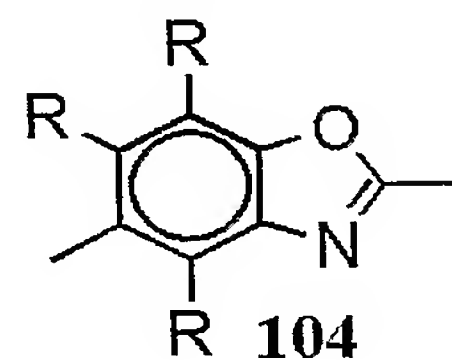
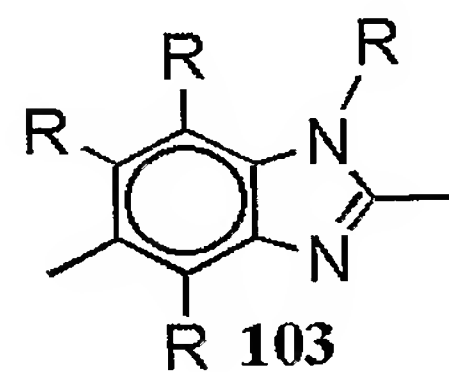
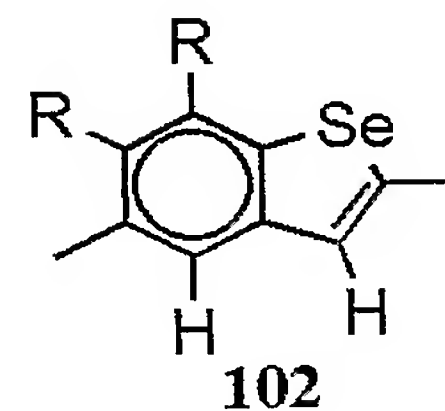
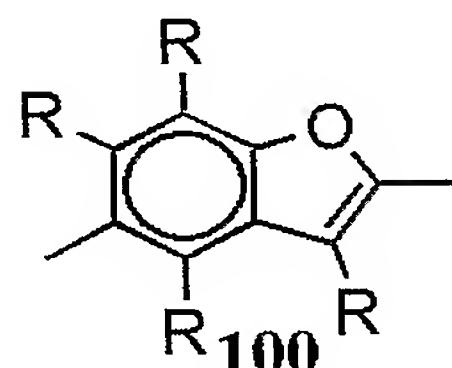
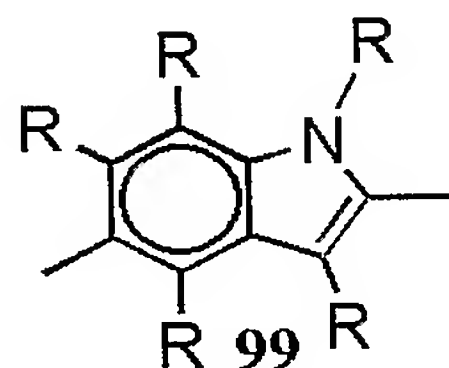
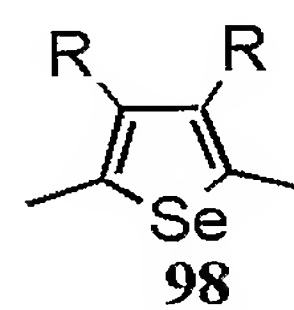
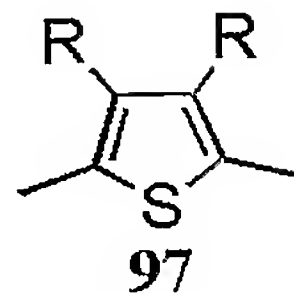
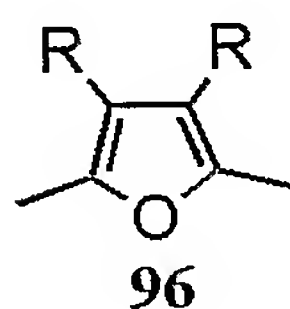
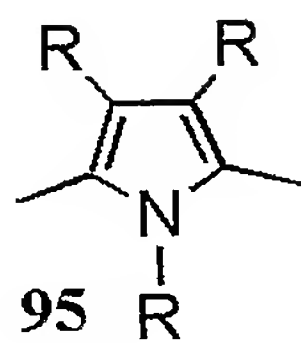
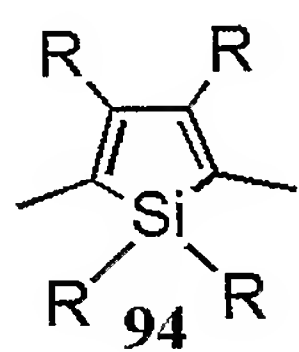
【0090】



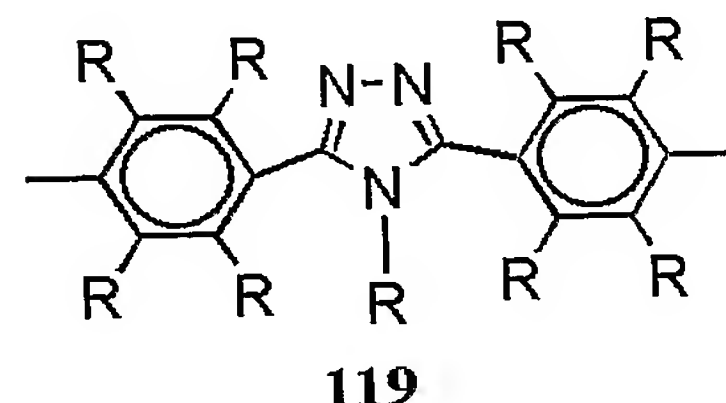
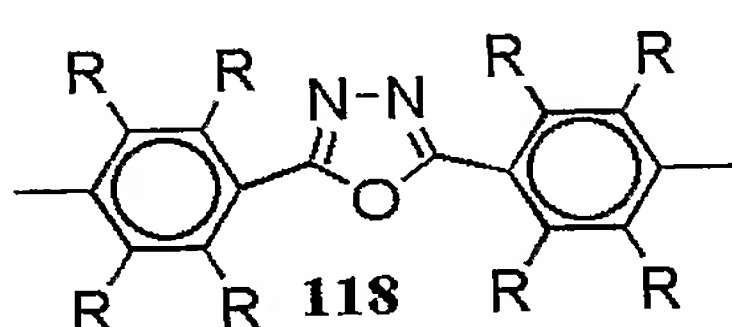
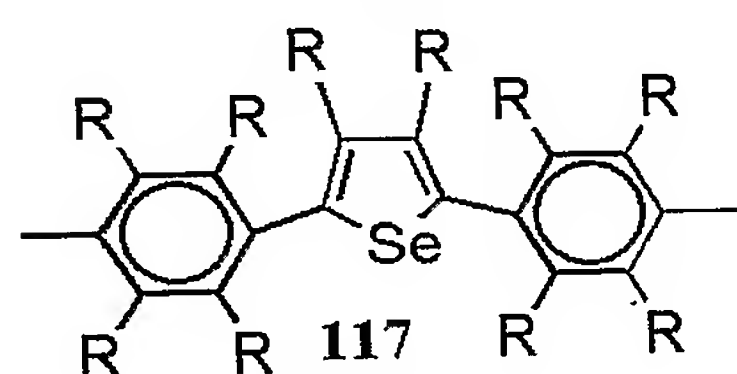
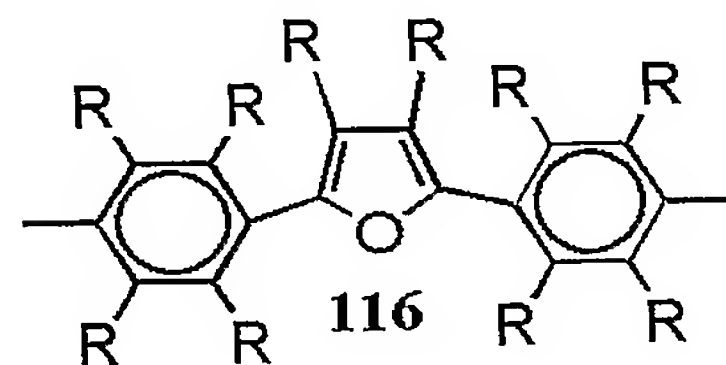
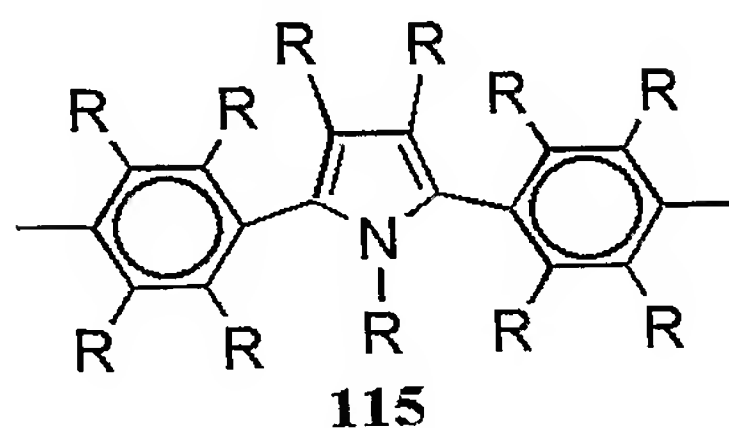
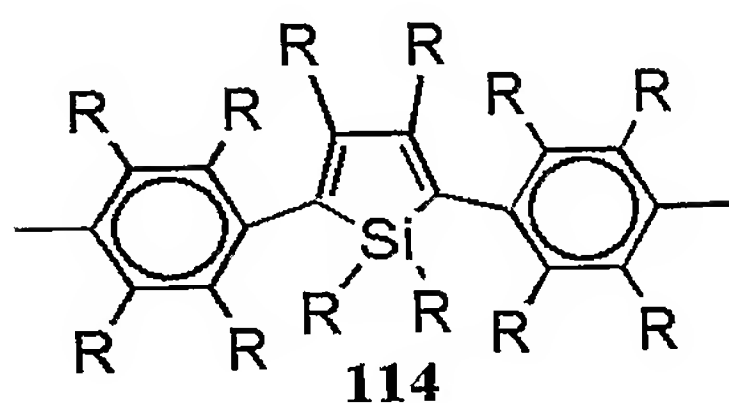
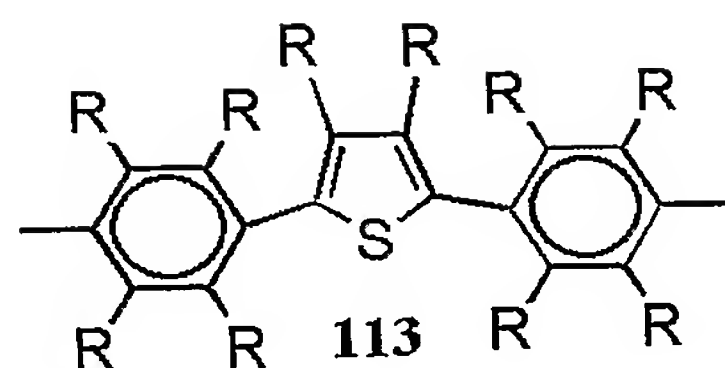
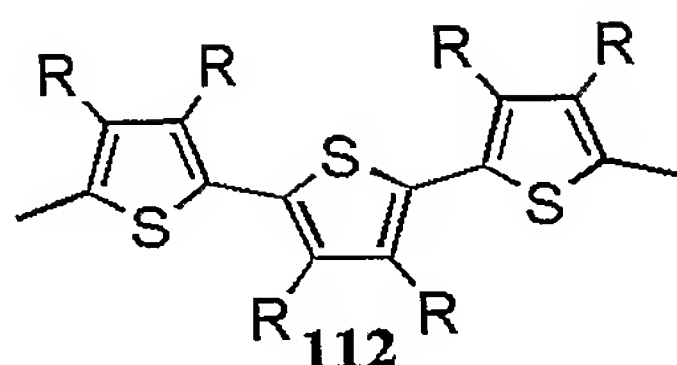
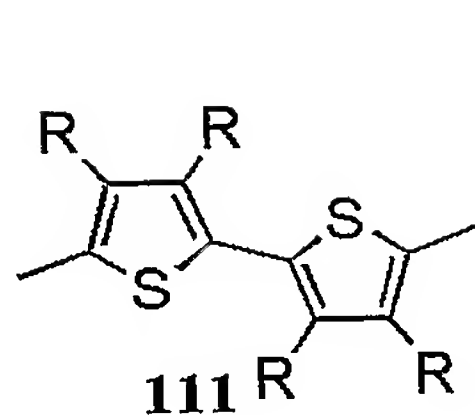
【0091】



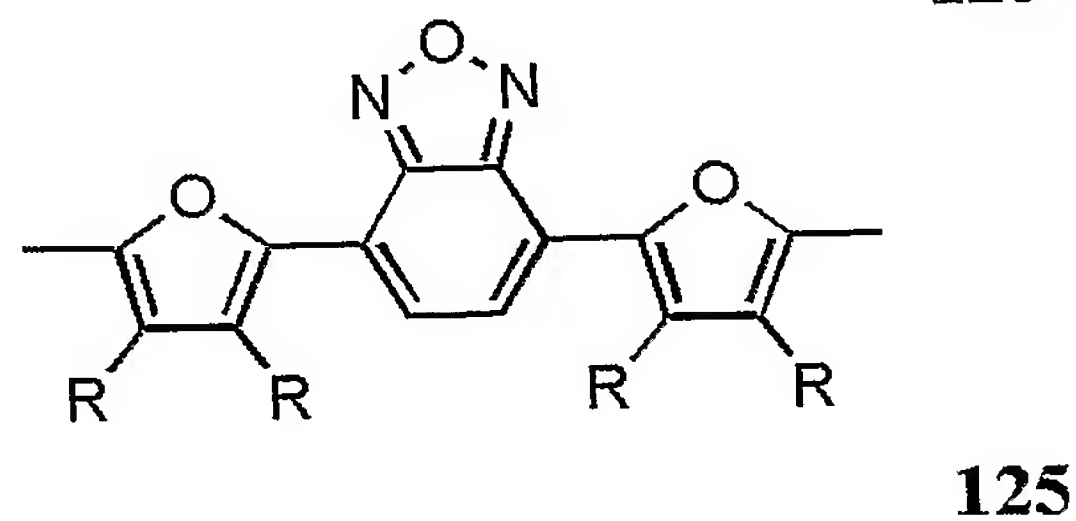
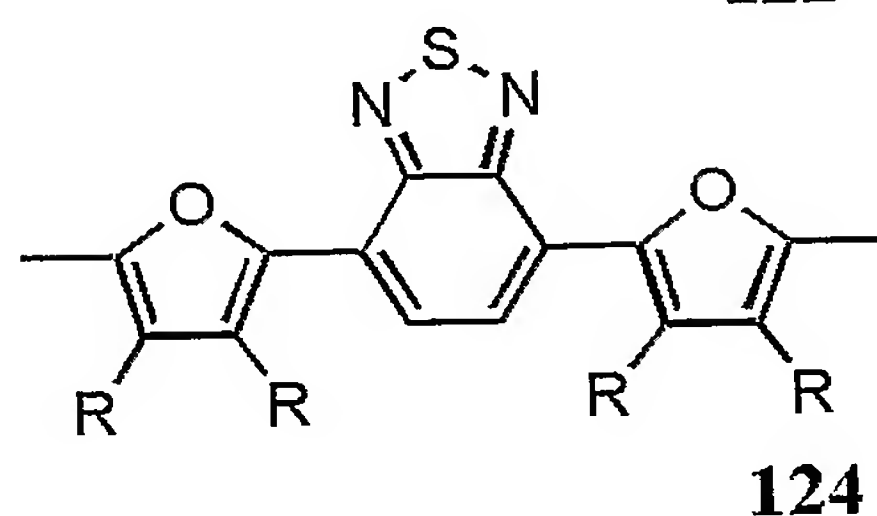
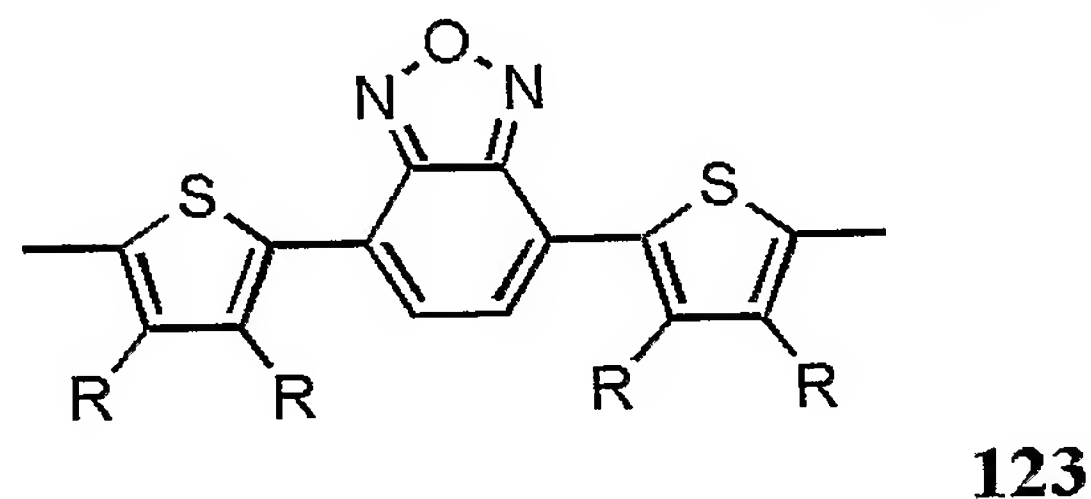
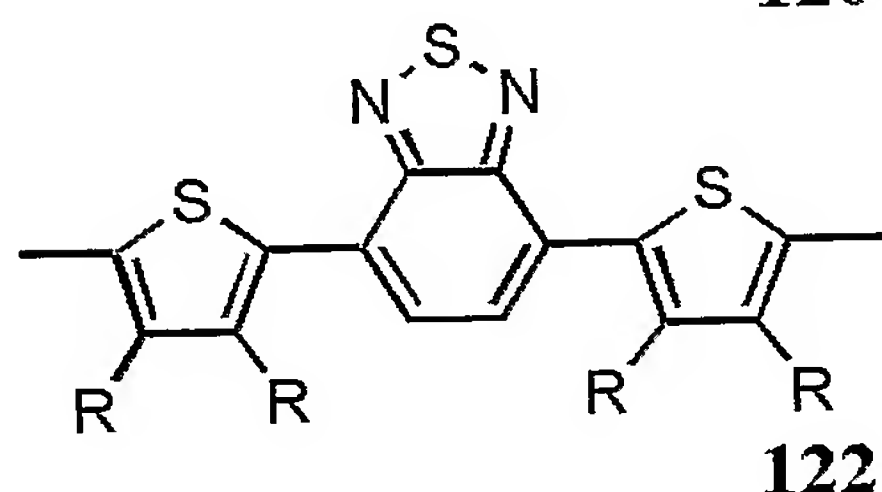
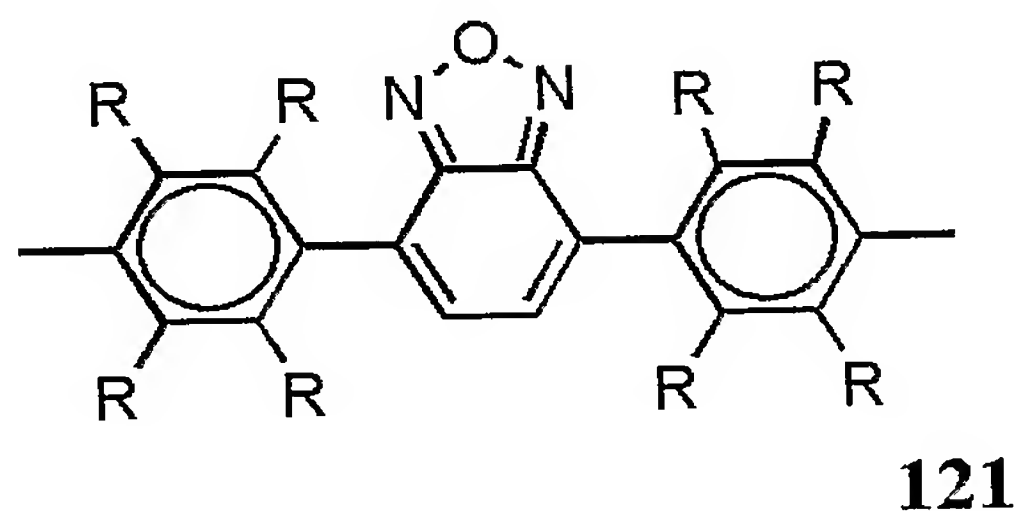
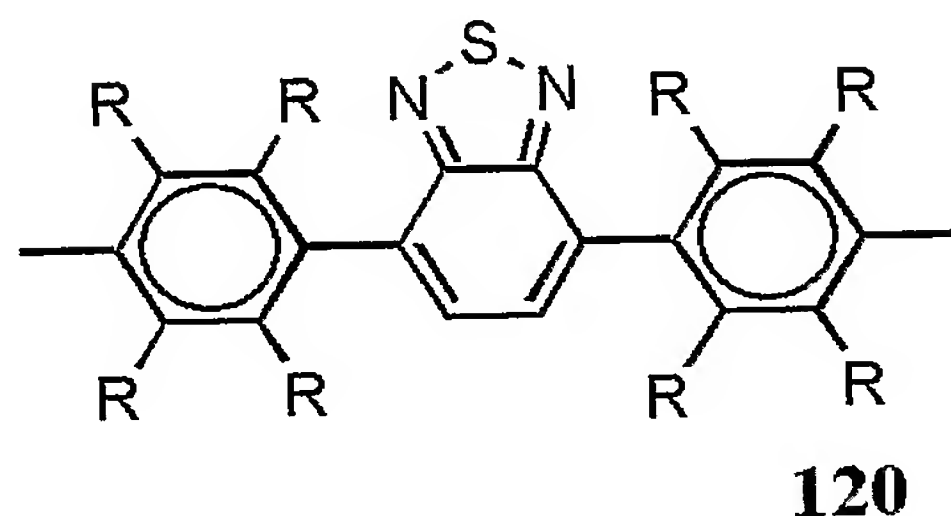
【0092】



【0093】



【0094】



【0095】

また、Ar₁、Ar₂、Ar₃およびAr₄における金属錯体構造を有する2価の基とは、有機配位子を有する金属錯体の有機配位子から水素原子を2個除いた残りの2価の基である。

該有機配位子の炭素数は、通常4～60程度であり、その例としては、8-キノリノールおよびその誘導体、ベンゾキノリノールおよびその誘導体、2-フェニルピリジンおよびその誘導体、2-フェニルベンゾチアゾールおよびその誘導体、2-フェニルベンゾキサゾールおよびその誘導体、ポルフィリンおよびその誘導体などが挙げられる。

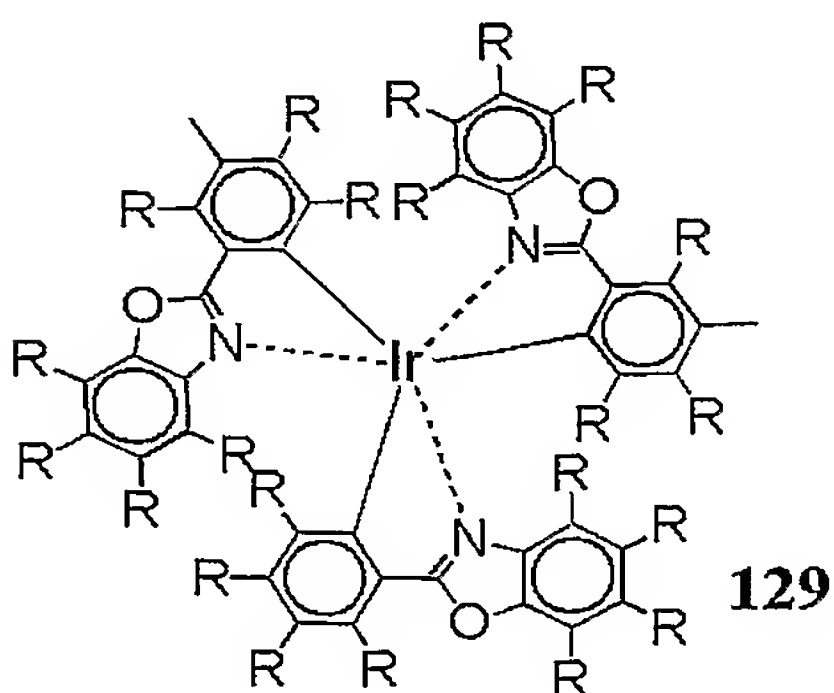
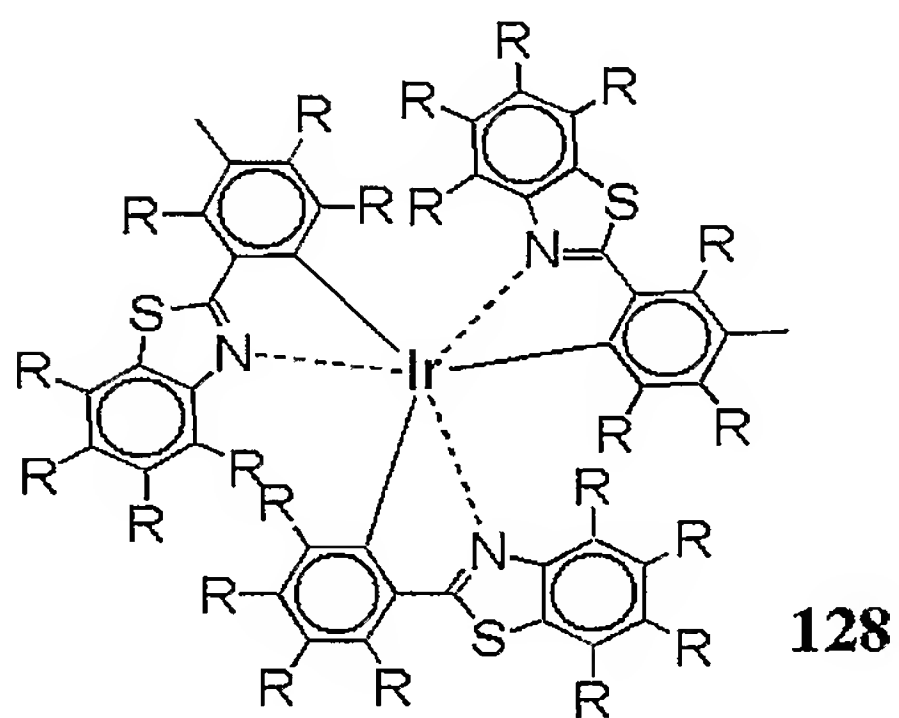
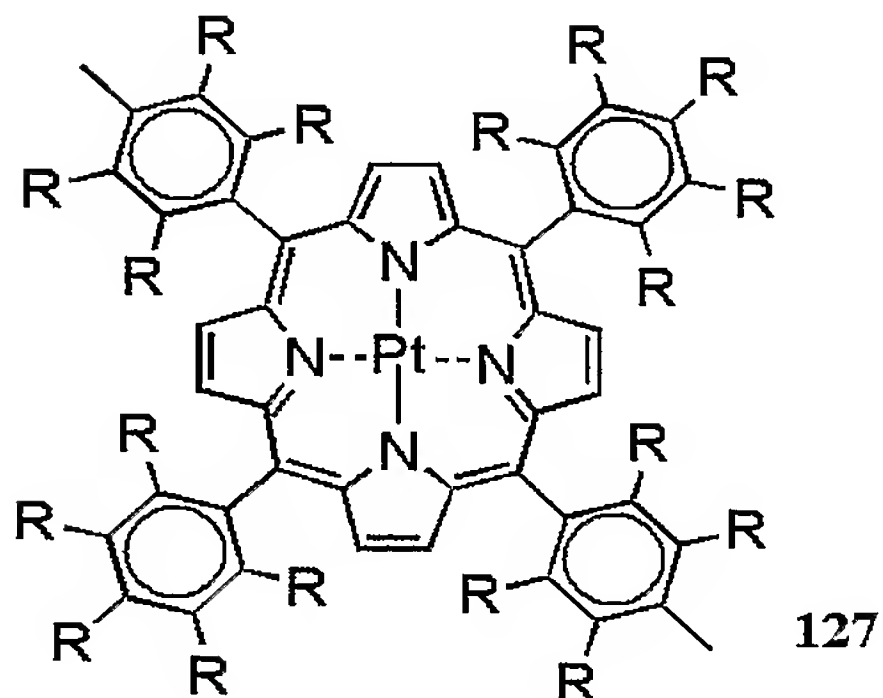
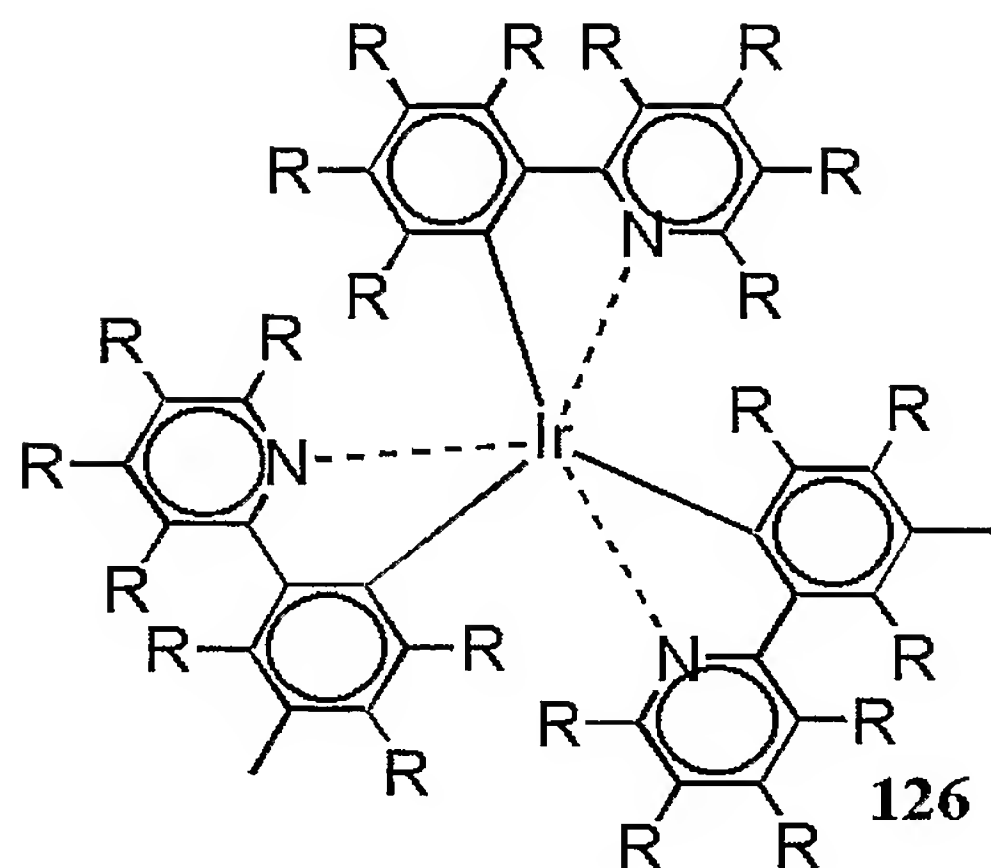
また、該錯体の中心金属としては、例えば、アルミニウム、亜鉛、ベリリウム、イリジウム、白金、金、ユーロピウム、テルビウムなどが挙げられる。

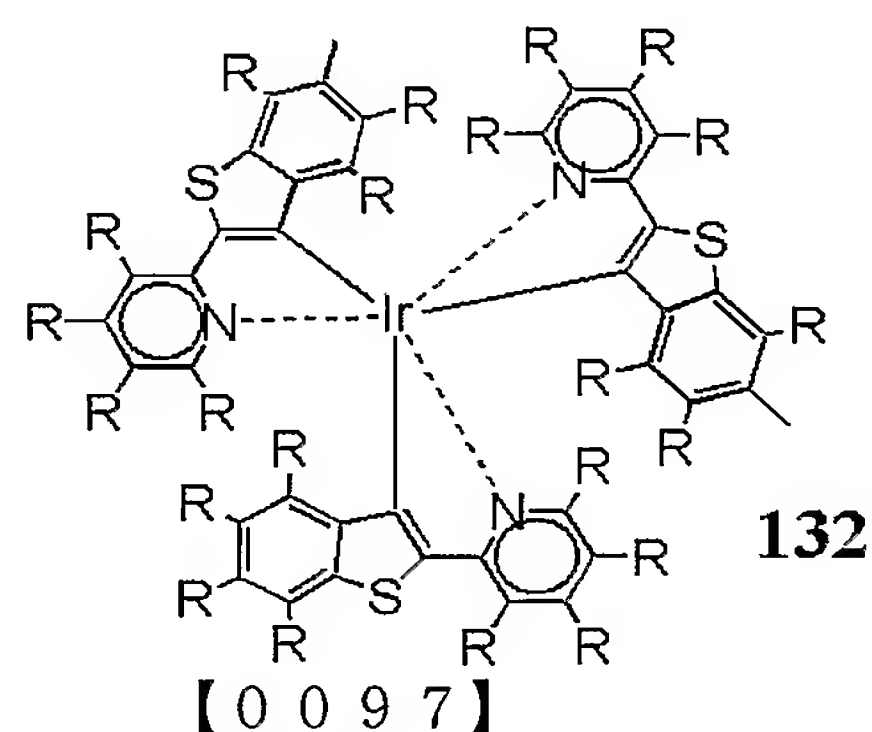
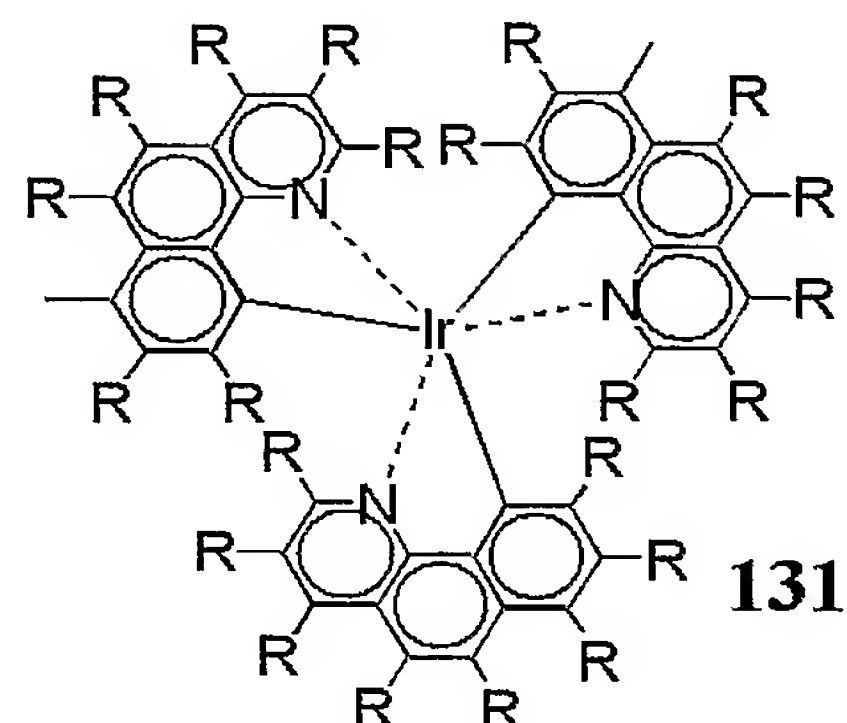
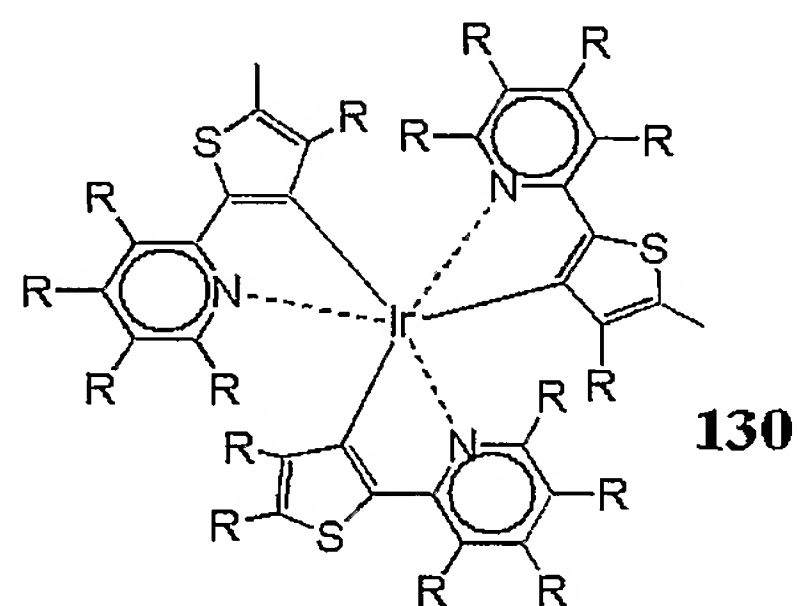
有機配位子を有する金属錯体としては、低分子の蛍光材料、燐光材料として公知の金属錯

体、三重項発光錯体などが挙げられる。

【0096】

金属錯体構造を有する2価の基としては、具体的には、以下の(126~132)が例示される。

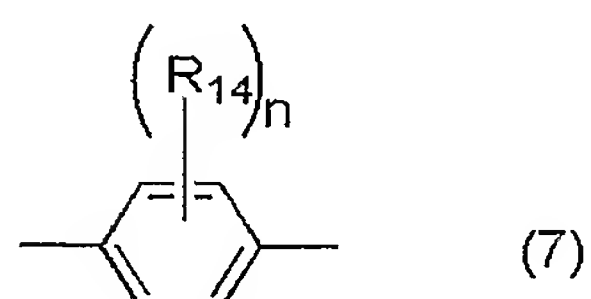




上記の式1～132において、Rはそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基またはシアノ基を示す。また、式1～132の基が有する炭素原子は、窒素原子、酸素原子または硫黄原子と置き換えられていてもよく、水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。

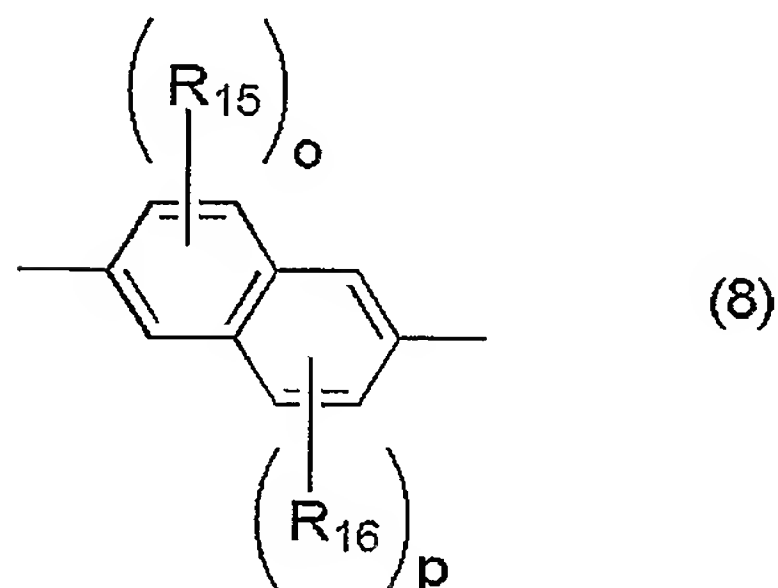
【0098】

上記式(3)で示される繰り返し単位の中では、下記式(7)、式(8)、式(9)、式(10)、式(11)、または式(12)で示される繰り返し単位が好ましい。

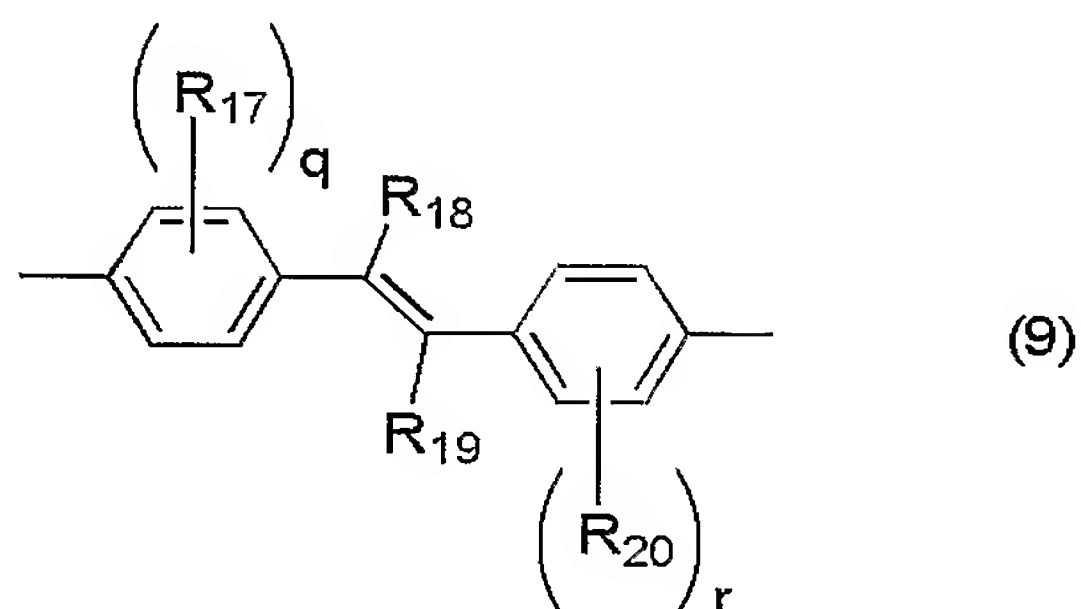


〔式中、R₁₄は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオ

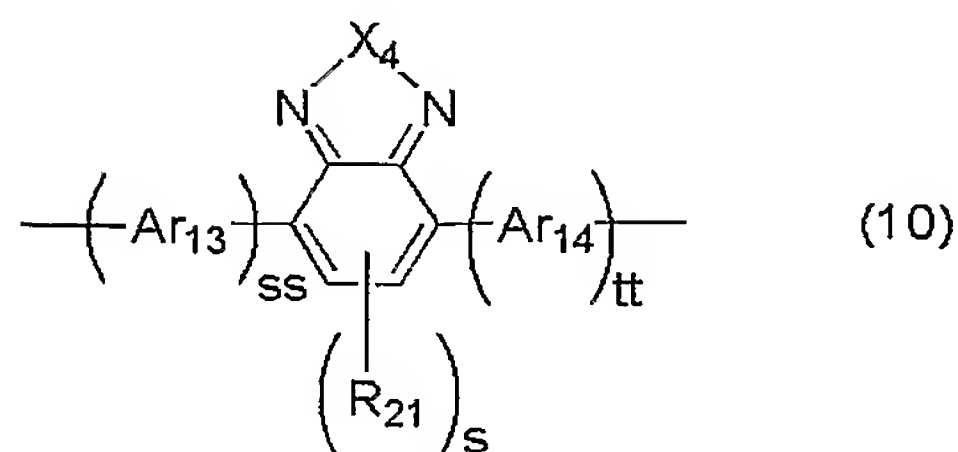
キシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を示す。nは0～4の整数を示す。R₁₄が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。]



[式中、R₁₅およびR₁₆は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を示す。oおよびpはそれぞれ独立に0～3の整数を示す。R₁₅およびR₁₆がそれぞれ複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。]



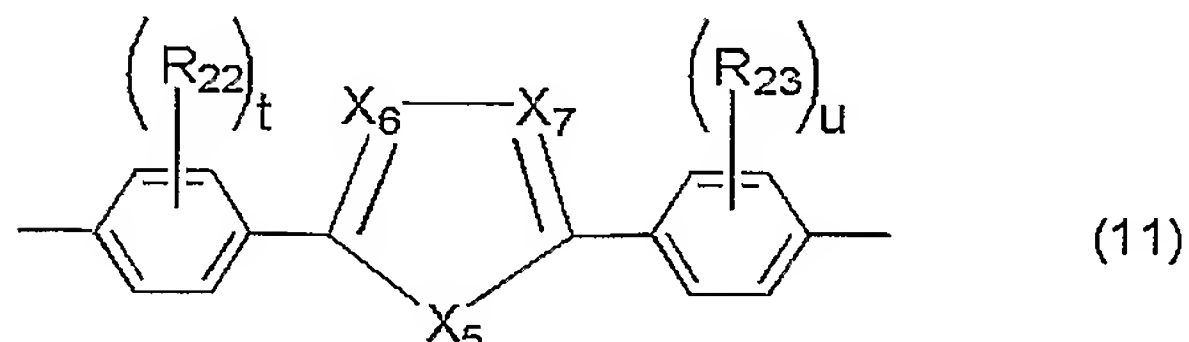
[式中、R₁₇およびR₂₀は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を示す。qおよびrはそれぞれ独立に0～4の整数を示す。R₁₈およびR₁₉は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を示す。R₁₇およびR₂₀が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。]



[式中、R₂₁は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオ

キシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1 価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を示す。s は 0 ~ 2 の整数を示す。Ar₁₃ および Ar₁₄ はそれぞれ独立にアリーレン基、2 価の複素環基または金属錯体構造を有する 2 価の基を示す。s s および t t はそれぞれ独立に 0 または 1 を示す。

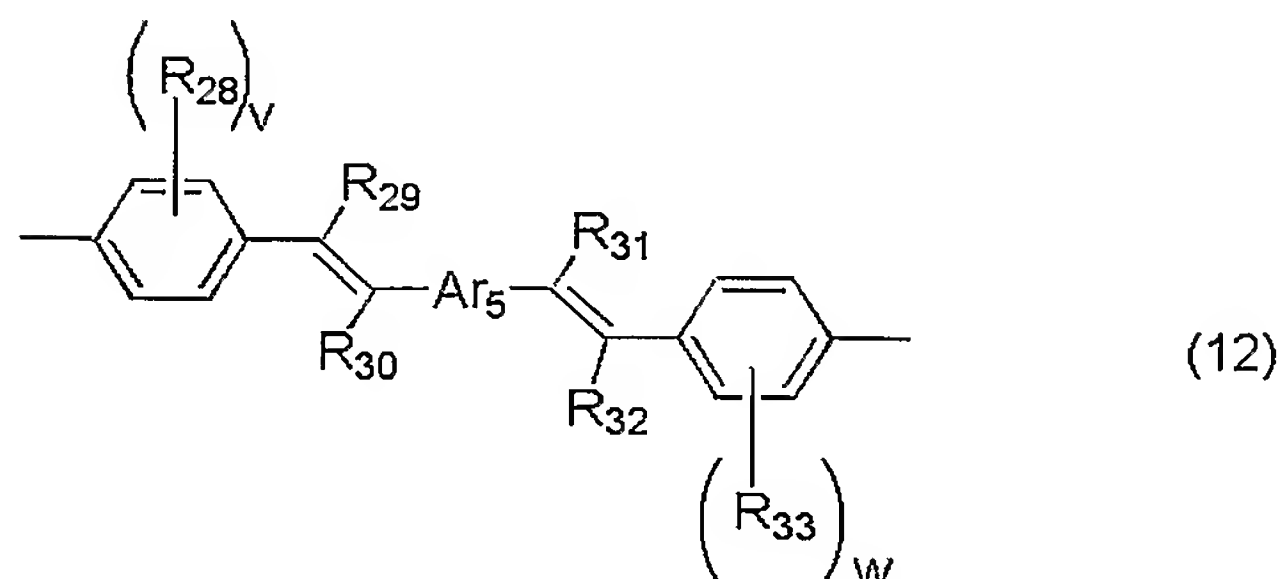
X₄ は、O、S、SO、SO₂、Se、または Te を示す。R₂₁ が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。]



[式中、R₂₂ および R₂₅ は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1 価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を示す。t および u はそれぞれ独立に 0 ~ 4 の整数を示す。X₅ は、O、S、SO₂、Se、Te、N-R₂₄、または Si R₂₅ R₂₆ を示す。X₆ および X₇ は、それぞれ独立に N または C-R₂₇ を示す。R₂₄、R₂₅、R₂₆ および R₂₇ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または 1 価の複素環基を示す。R₂₂、R₂₃ および R₂₇ が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。]

式 (11) で示される繰り返し単位の中央の 5 員環の例としては、チアジアゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、チオフエン、フラン、シロールなどが挙げられる。

【0099】

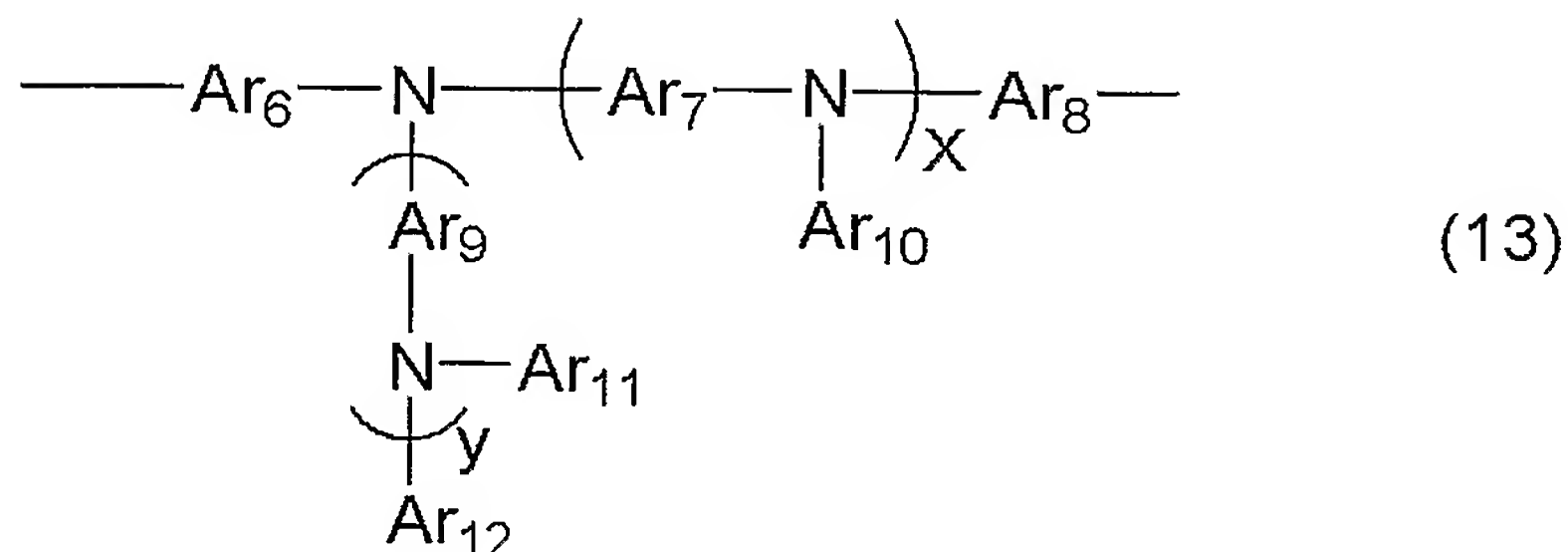


[式中、R₂₈ および R₃₃ は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1 価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を示す。v および w はそれぞれ独立に 0 ~ 4 の整数を示す。R₂₉、R₃₀、R₃₁ および R₃₆ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1 価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を示す。Ar₅ はアリーレン基、2 価の複素環基または金属錯体構造を有する 2 価の基を示す。R₂₈ および R₃₃ が

複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。]

【0100】

また上記式(4)で示される繰り返し単位の中で、下記式(13)で示される繰り返し単位が、発光波長を変化させる観点、発光効率を高める観点、耐熱性を向上させる観点から好ましい。



〔式中、Ar₆、Ar₇、Ar₈およびAr₉はそれぞれ独立にアリーレン基または2価の複素環基を示す。Ar₁₀、Ar₁₁およびAr₁₂はそれぞれ独立にアリアル基、または1価の複素環基を示す。Ar₆、Ar₇、Ar₈、Ar₉、Ar₁₀、Ar₁₁およびAr₁₂は置換基を有していてもよい。xおよびyはそれぞれ独立に0または正の整数を示す。〕

【0101】

発光素子の安定性の観点や合成の行いやすさから、式(13)で示される繰り返し単位を1種類以上3種類以下含むことが好ましく、1種類または2種類含むことがより好ましい。さらに好ましくは、式(13)で示される繰り返し単位を1種類のみ含む場合である。

【0102】

本発明の高分子化合物の中で、繰り返し単位として式(13)で示される繰り返し単位を2種類有する場合、発光波長を調節する観点、素子特性等の観点から、x=y=0で示される繰り返し単位とx=1かつy=0で示される繰り返し単位の組み合わせ、あるいはx=1かつy=0で示される繰り返し単位2種の組み合わせから選ばれる場合が好ましい。

【0103】

式(1)で示される繰り返し単位と下記式(13)で示される繰り返し単位の合計が全繰り返しの50モル%以上であり、さらに好ましくは70モル%以上、さらに90%である場合が最も好ましい。

【0104】

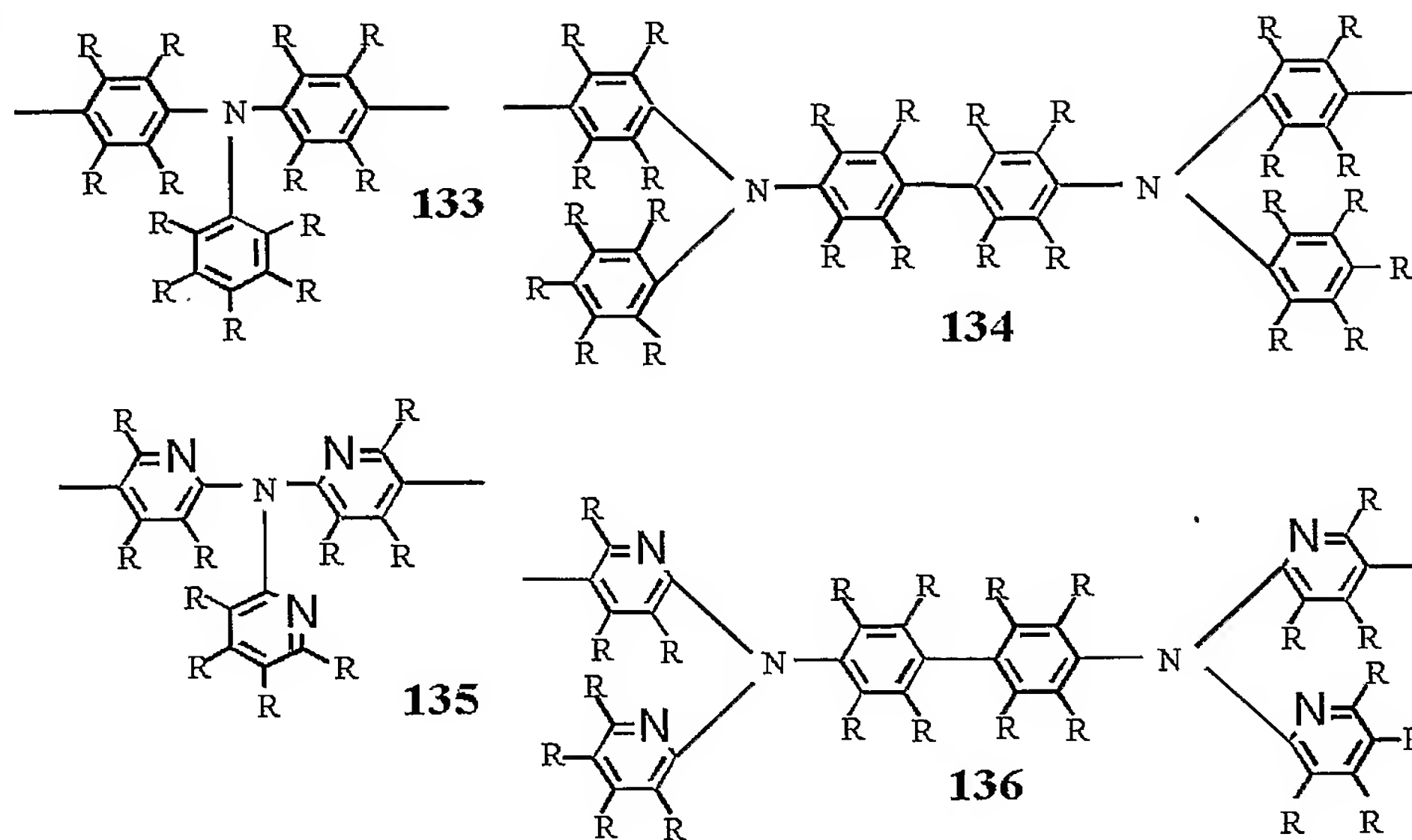
本発明において前記式(1)で示される繰り返し単位と前記式(13)で示される繰り返し単位を含む場合、そのモル比は98:2~60:40であることが好ましい。

蛍光強度の観点からは、前記式(13)で示される繰り返し単位が前記式(1)で示される繰り返し単位と前記式(13)で示される繰り返し単位の合計に対して30モル%以下であることがより好ましく、20モル%以下であることがさらに好ましい。

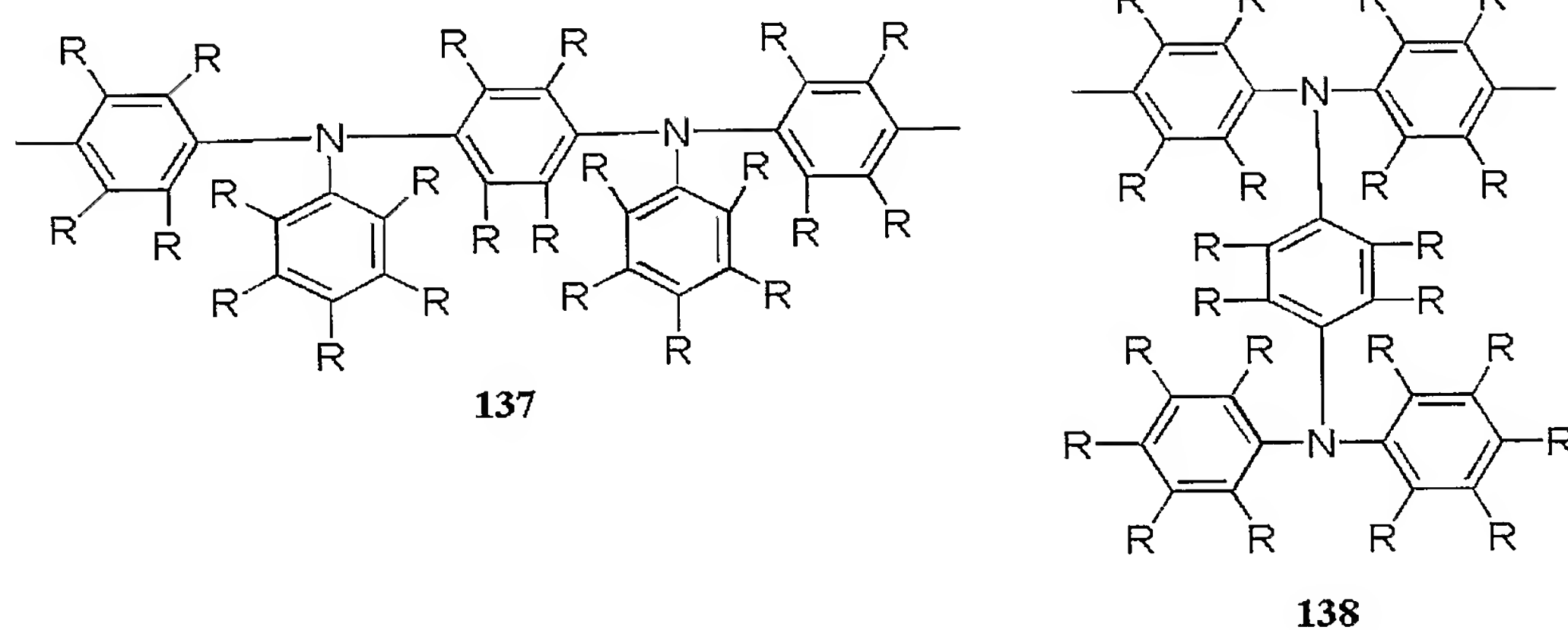
素子特性等の観点から、好ましくは95:5~70:30であり、好ましくは90:10~80:20である。

【0105】

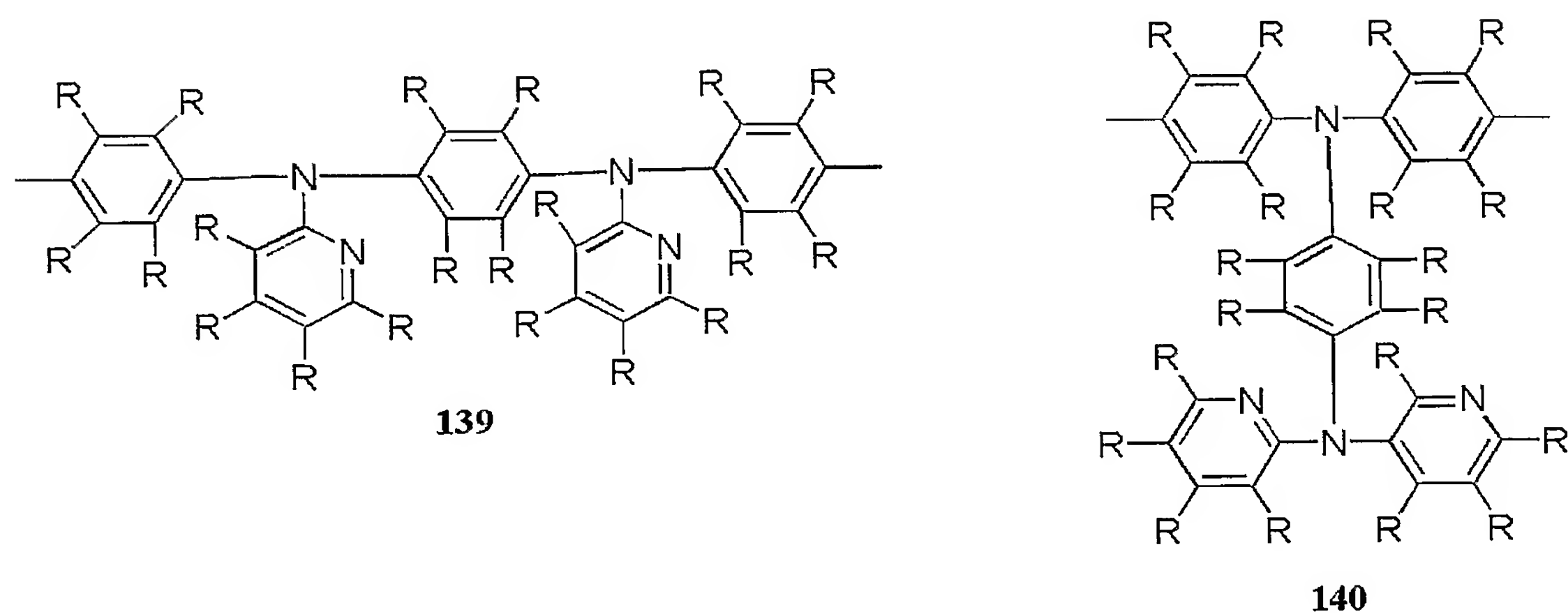
上記式(13)で示される繰り返し単位的具体例としては、以下の(式133~140)で示されるものが挙げられる。



【0106】



【0107】



【0108】

上記式においてRは、前記式1～132のそれと同じである。

上記式においてRはそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基またはシアノ基を示す。溶媒への溶解性を高めるためには、水素原子以外を1つ以上有していることが好ましく、また置換基を含めた繰り返し単位の形状の対称性が少ないことが好ましい。

【0109】

上記式においてRがアルキルを含む置換基においては、高分子化合物の溶媒への溶解性を高めるために、1つ以上に環状または分岐のあるアルキルが含まれることが好ましい。

さらに、上記式においてRがアリール基や複素環基をその一部に含む場合は、それらがさらに1つ以上の置換基を有していてもよい。

上記式133～140で示される構造のうち、発光波長を調節する観点から、式(134)および(137)で示される構造が好ましい。

【0110】

上記式(13)で示される繰り返し単位において、発光波長を調節する観点、素子特性等の観点から、 A_{r6} 、 A_{r7} 、 A_{r8} および A_{r9} がそれぞれ独立にアリーレン基であり、 A_{r10} 、 A_{r11} および A_{r12} がそれぞれ独立にアリール基を示すものが好ましい。

【0111】

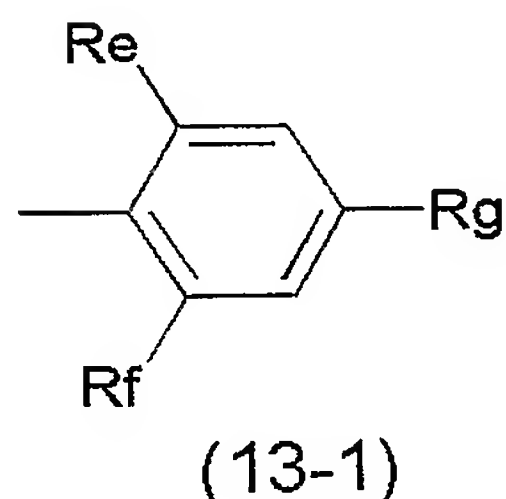
A_{r6} 、 A_{r7} 、 A_{r8} としては、それぞれ独立に、無置換のフェニレン基、無置換のビフェニル基、無置換のナフチレン基、無置換のアントラセンジイル基である場合が好ましい。

【0112】

A_{r10} 、 A_{r11} および A_{r12} としては、溶解性、素子特性等の観点から、それぞれ独立に、3つ以上の置換基を有するアリール基であるものが好ましく、 A_{r10} 、 A_{r11} および A_{r12} が置換基を3つ以上有するフェニル基、3つ以上の置換基を有するナフチル基または3つ以上の置換基を有するアントラニル基であるものがより好ましく、 A_{r10} 、 A_{r11} および A_{r12} が置換基を3つ以上有するフェニル基であるものがさらに好ましい。

【0113】

中でも、 A_{r10} 、 A_{r11} および A_{r12} が、それぞれ独立に下記式(13-1)であり、かつ $x+y \leq 3$ であるものが好ましく、 $x+y=1$ であるものがより好ましく、さらに好ましくは $x=1$ 、 $y=0$ の場合である。



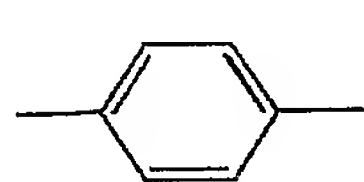
[式中、 R_e 、 R_f および R_g は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基またはハロゲン原子を表す。 R_e 、 R_f および R_g に含まれる水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。]

【0114】

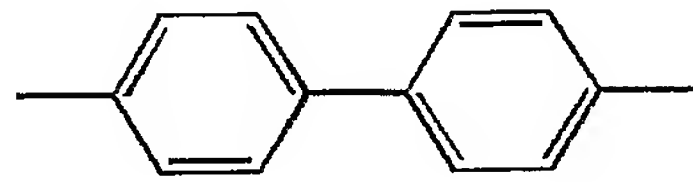
より好ましくは上記式(13-1)において、ReおよびRfがそれぞれ独立に、炭素数3以下のアルキル基、炭素数3以下のアルコキシ基、炭素数3以下のアルキルチオ基であり、かつRgが炭素数3～20のアルキル基、炭素数3～20のアルコキシ基、炭素数3～20のアルキルチオ基であるものが挙げられる。

【0115】

前記式(13)で示される繰り返し単位において、Ar7が下記式(19-1)または(19-2)であることが好ましい。



(19-1)

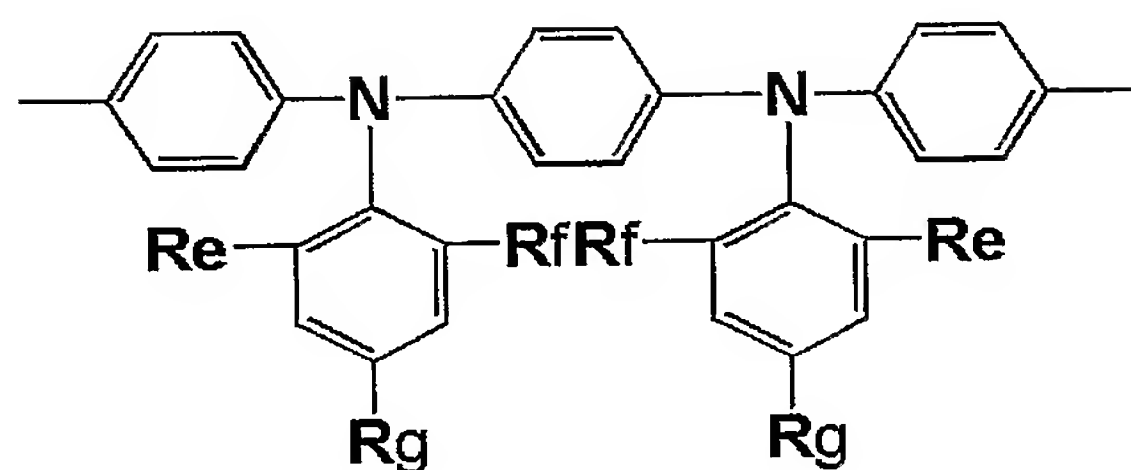


(19-2)

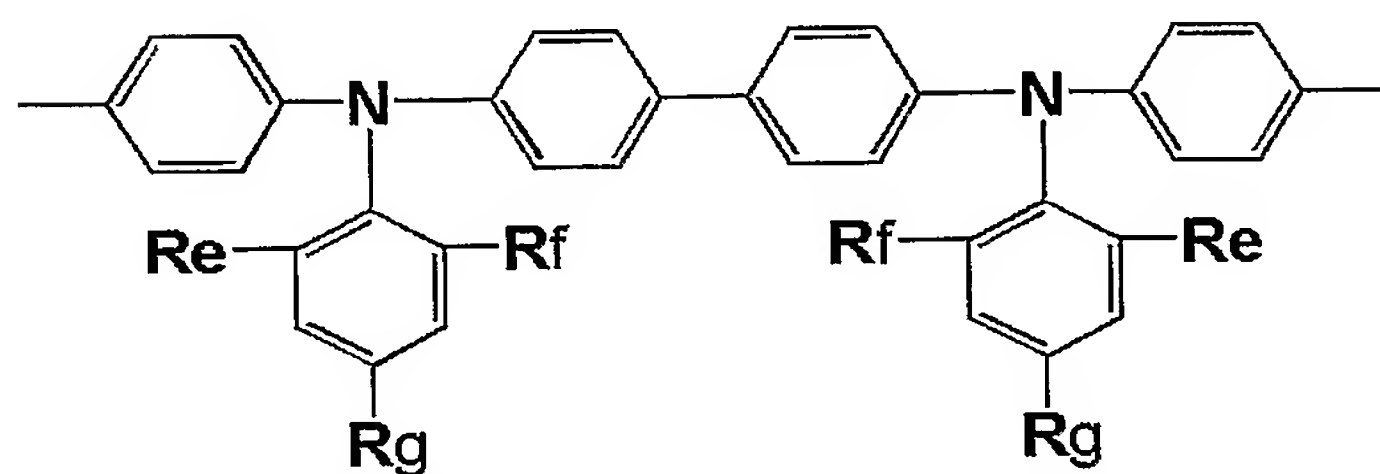
[ここで、(19-1)、(19-2)で示される構造に含まれるベンゼン環は、それぞれ独立に1個以上4個以下の置換基を有していてもよい。それら置換基は、互いに同一であっても、異なってもよい。また、複数の置換基が連結して環を形成していてもよい。さらに、該ベンゼン環に隣接して他の芳香族炭化水素環または複素環が結合していてもよい。]

【0116】

上記式(13)で示される繰り返し単位として、特に好ましい具体例としては、以下の(式141～142)で示されるものが挙げられる。

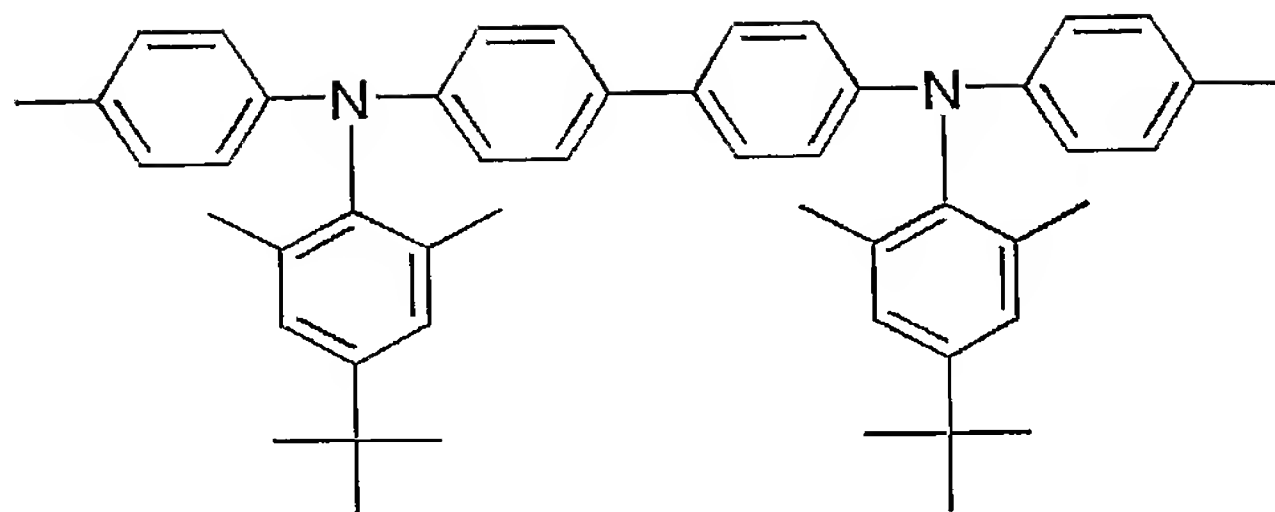


(141)

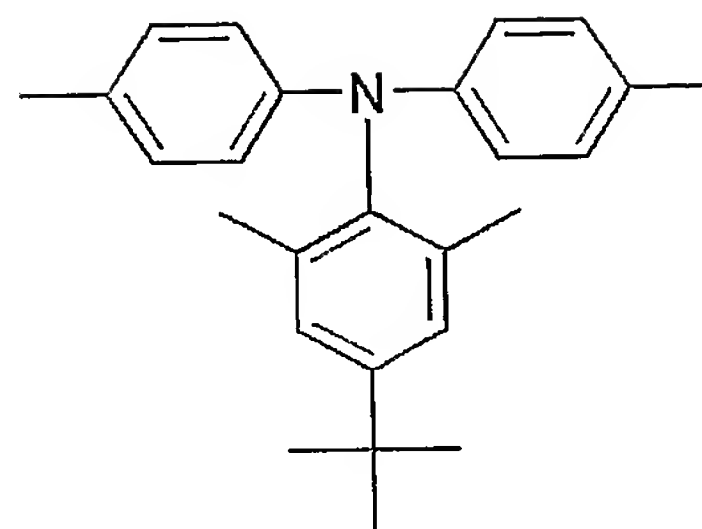


(142)

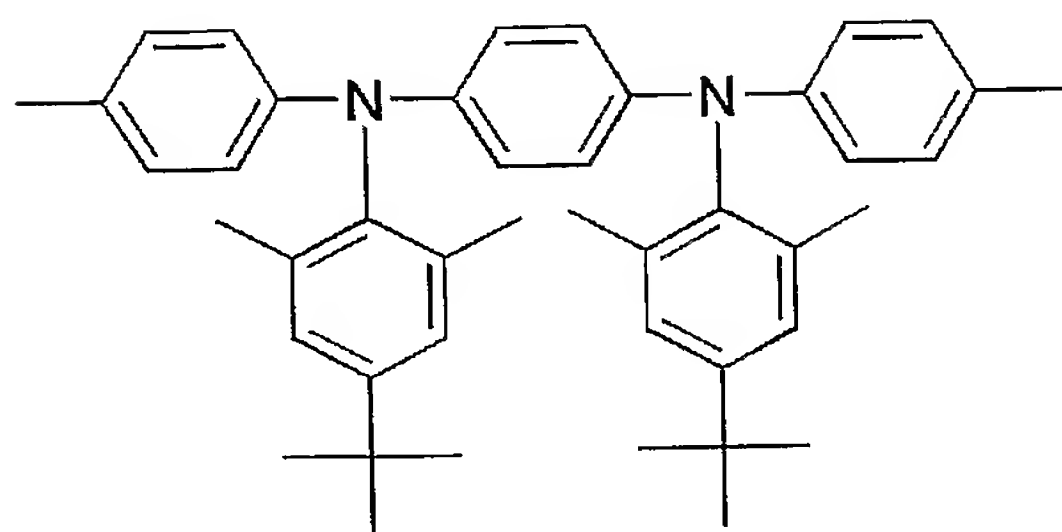
式(13)の好ましい具体例としては、発光波長を調節する観点から、下記式(17)、(19)、(20)で示される繰り返し単位が好ましい。さらに好ましくは蛍光強度の観点から、下記式(17)で示される繰り返し単位である。この場合、耐熱性がより高くなる。



(17)



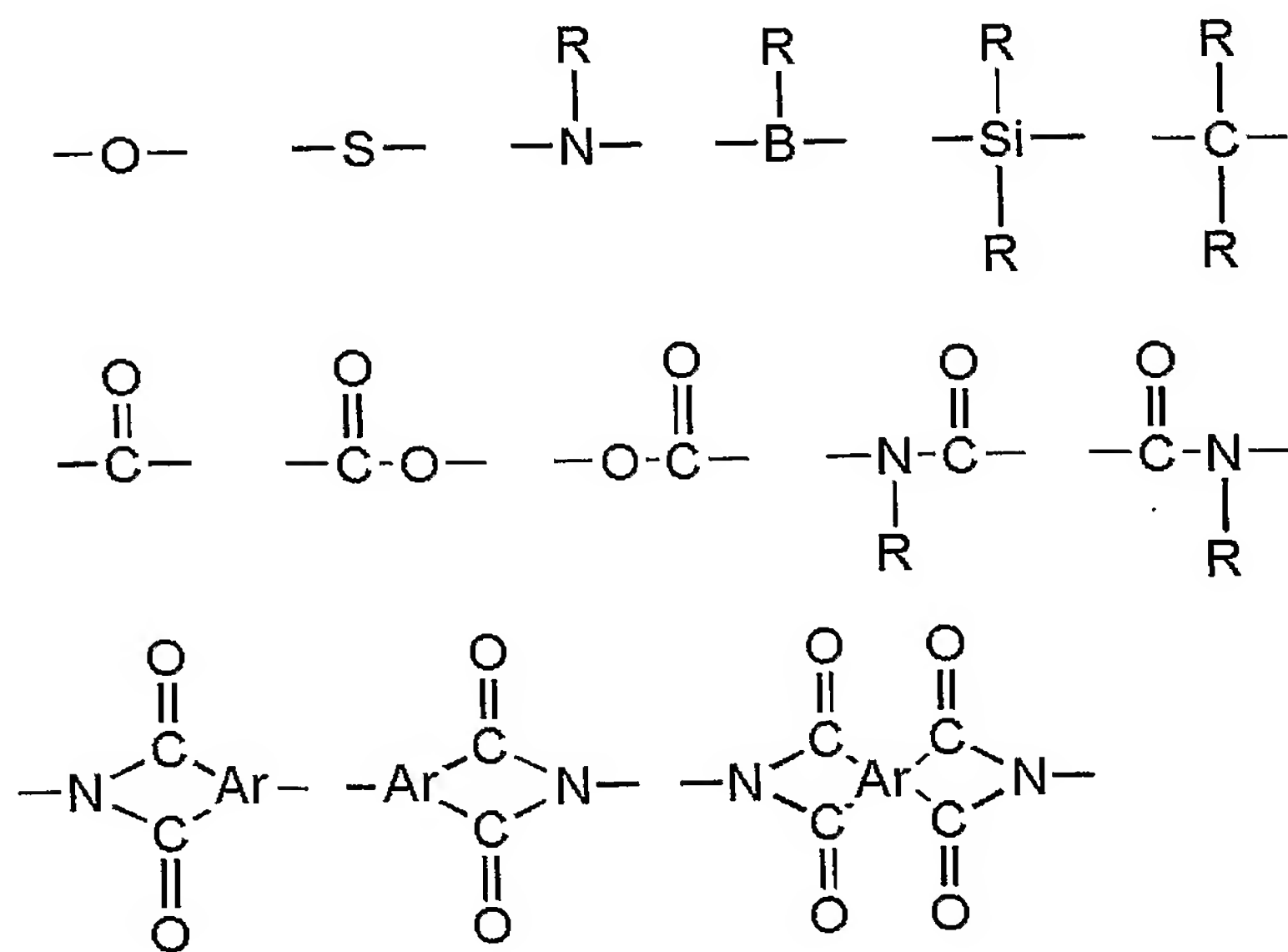
(19)



(20)

【0117】

なお、本発明の高分子化合物は、発光特性や電荷輸送特性を損なわない範囲で、上記式(1)、式(3)～式(13)で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位を含んでもよい。また、これらの繰り返し単位や他の繰り返し単位が、非共役の単位で連結されていてもよいし、繰り返し単位にそれらの非共役部分が含まれていてもよい。結合構造としては、以下に示すもの、および以下に示すもののうち2つ以上を組み合わせたものなどが例示される。ここで、Rは前記のものと同じ置換基から選ばれる基であり、Arは炭素数6～60個の炭化水素基を示す。



【0118】

本発明の高分子化合物の中で、上記式(1)で示される繰り返し単位のいずれかのみからなる高分子化合物としては、素子特性等の観点から、上記式(1-1)、(1-2)、(1-3)および(1-4)で示される繰り返し単位のいずれかのみからなるもの、上記式(1-1)、(1-2)、(1-3)および(1-4)で示される繰り返し単位から選

ばれる2種以上の繰返し単位からなるものが好ましく、式(1-1)で示される繰返し単位のみからなるものがより好ましく、実質的に式(16)で示される繰返し単位のみからなるものがさらに好ましい。

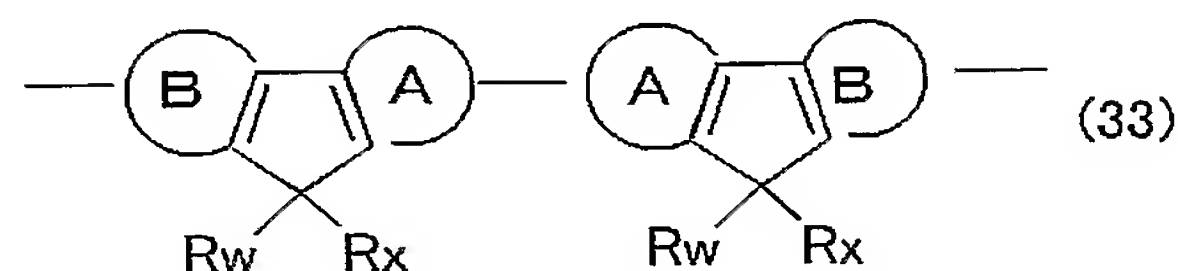
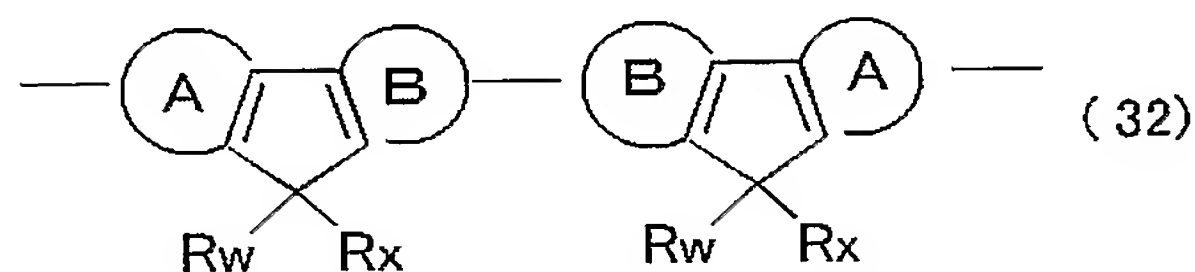
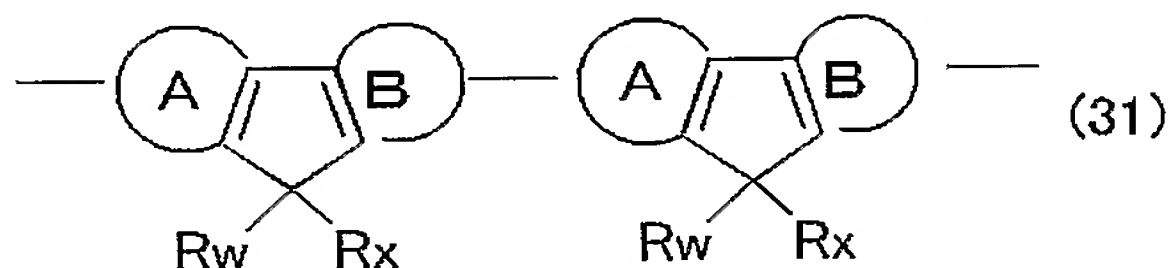
上記式(1)で示される繰返し単位以外の繰返し単位を含む高分子化合物としては、蛍光特性や素子特性等の観点から、上記式(1-1)、(1-2)、(1-3)および(1-4)で示される繰返し単位から選ばれる1種以上の繰返し単位と上記式(3)～(13)で示される繰返し単位の1種以上とからなるものが好ましく、式(133)、(134)および(137)で示される繰返し単位のいずれか1種類と式(1-1)で示される繰返し単位とからなるものがより好ましく、式(134)および式(137)で示される繰返し単位のいずれか1種類と式(1-1)で示される繰返し単位とからなるものがさらに好ましく、式(16)で示される繰返し単位と式(17)で示される繰返し単位のみからなるもの、および式(16)で示される繰返し単位と式(20)で示される繰返し単位のみからなるものがより好ましい。

【0119】

また、本発明の高分子化合物は、ランダム、ブロックまたはグラフト共重合体であってもよいし、それらの中間的な構造を有する高分子、例えばブロック性を帯びたランダム共重合体であってもよい。蛍光またはりん光の量子収率の高い高分子発光体を得る観点からは完全なランダム共重合体よりブロック性を帯びたランダム共重合体やブロックまたはグラフト共重合体が好ましい。主鎖に枝分かれがあり、末端部が3つ以上ある場合やデンドリマーも含まれる。

【0120】

本発明の高分子化合物はブロック性を帯びているほうが好ましく下記式(31)、(32)または(33)で示される繰返し単位を含む場合が好ましい。



[式中、A環、B環、R_w、R_xは前記と同様の意味を表す。]

【0121】

前記式(1)で示される繰返し単位を全繰返し単位の50モル%以上含む共重合体であり、前記式(1)で示される繰返し単位の隣りが式(1)で示される繰返し単位である割合をQ₁₁とすれば、蛍光強度や素子特性等の観点から、Q₁₁が25%以上であることが好ましい。

【0122】

前記式(1)で示される構造において、A環とB環が異なる構造である場合には、前記式(31)のように隣接する2つの前記式(1)で示される構造がヘッド(H)とテイル(T)で連結されている構造が好ましい。具体的には、繰返し単位の構造が(1-1)、(1-2)の場合には、ナフタレン環同士が結合しないことが好ましい。

【0123】

モノマーを重合して本発明の高分子化合物を得るには、前記式(1)で示される構造を2個以上含むものをモノマーとして用いることもできる。該モノマーとしては、2～5量体に重合活性基が2個以上付加した構造のものが例示され、例えば、上記式(31)～(33)の結合手に重合活性基が結合したモノマーがあげられる。

【0124】

本発明の高分子化合物はブロック性を帯びたランダム共重合体やブロックまたはグラフト共重合体が好ましいが、前記式(1)で示される繰返し単位の連鎖を含むほうが、蛍光強度が高く、素子特性に優れる。本発明の高分子化合物中に含まれる前記式(1)で示される繰返し単位が同じ割合で含まれている場合、前記式(1)で示される繰返し単位により長い連鎖を含むほうが、蛍光強度および素子特性に優れる。

【0125】

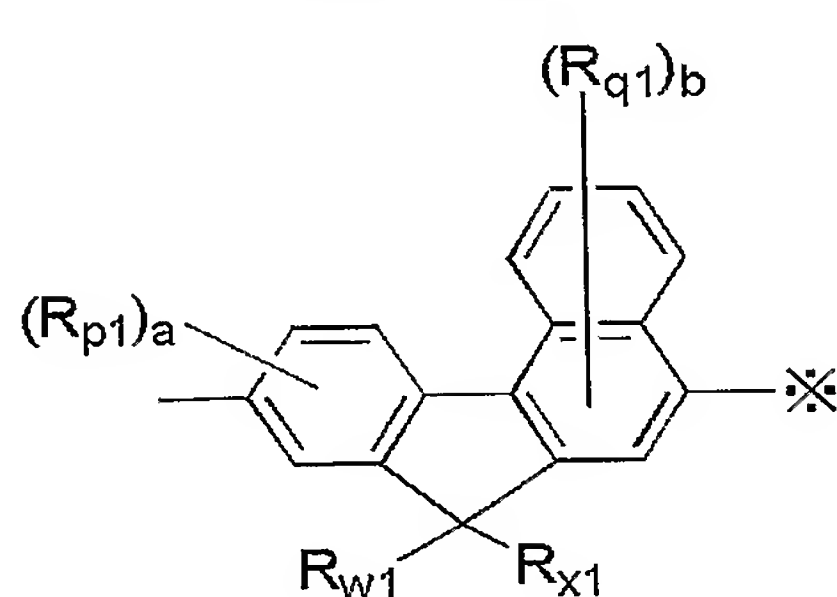
前記式(1)で示される繰返し単位と前記式(13)で示される繰返し単位を含み、前記式(13)で示される繰返し単位を全繰返し単位の15～50モル%含む共重合体である場合、前記式(13)で示される繰返し単位の隣りが式(13)で示される繰返し単位である割合を Q_{22} とすれば、蛍光強度や素子特性等の観点から、 Q_{22} が15～50%以上であることが好ましく、20～40%がより好ましい。

【0126】

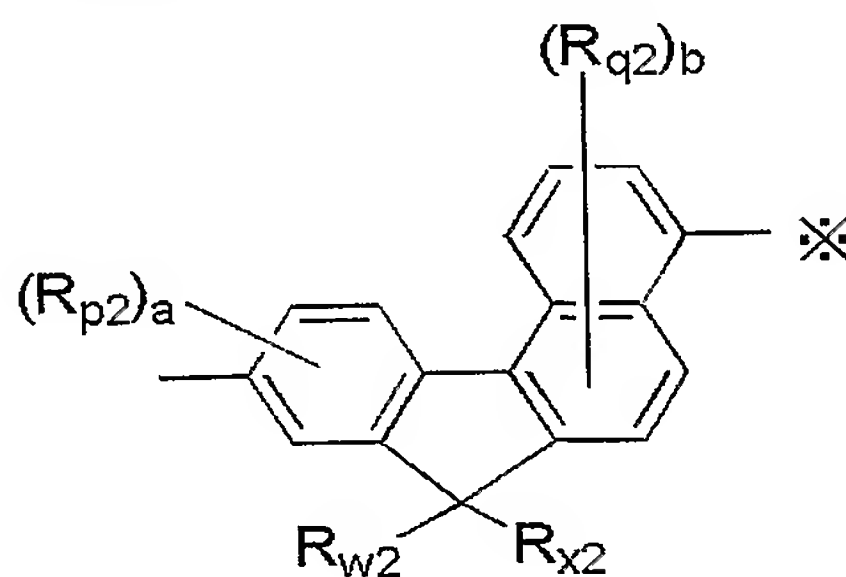
特定の連鎖を持つ場合に蛍光強度や素子特性等が高くなる高分子化合物およびその組成物としては、前記式(13)で示される繰返し単位と下記式(1-1)あるいは(1-2)で示される繰返し単位を含む高分子化合物およびその組成物が好ましい。

【0127】

本発明の高分子化合物およびその組成物において、前記式(13)で示される繰返し単位と下記式(1-1)あるいは(1-2)で示される繰返し単位を含む場合、全ての式(13)で示される繰返し単位のうち、式(13)が式(1-1)または式(1-2)の※印に結合している割合を Q_{21N} とした場合、 Q_{22} が15～50%の範囲である場合が好ましく、20～40%の範囲である場合がさらに好ましい。 Q_{22} が15～50%の範囲である場合、 Q_{21N} は20～40%の範囲であることが好ましい。



(1-1)



(1-2)

[式中、 R_{p1} 、 R_{q1} 、 R_{p2} 、 R_{q2} 、 a 、 b 、 R_{w1} 、 R_{x1} 、 R_{w2} および R_{x2} は前記と同様の意味を表す。]

【0128】

発光素子等を作成するための様々なプロセスに耐える為には、高分子化合物のガラス転移温度は100℃程度以上であることが好ましい。

【0129】

本発明の高分子化合物のポリスチレン換算の数平均分子量は通常 $10^3 \sim 10^8$ 程度であり、好ましくは $10^4 \sim 10^6$ である。また、ポリスチレン換算の重量平均分子量は通常 $10^3 \sim 10^8$ 程度であり、好ましくは $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^6$ である。さらに、成膜性を向上させる観点から、 10^5 以上が好ましい。同じく高分子化合物の成膜性を向上させる観点から、分散度(重量平均分子量/数平均分子量)が1.5以上12以下であることが好ましい。

【0130】

繰り返し単位が前記式(16)のみの構造からなる場合、GPCの溶出曲線が実質的に単峰性で、分散度が1.5以上12以下であることが好ましい。より好ましくは2以上7以下である場合であり、4以上7以下であることがさらに好ましい。

【0131】

実質的に上記式(16)と、前記式(17)で示される構造のみである場合、GPCの溶出曲線が2つ以上のピークを持つことが好ましく、ピークは2つであることがより好ましい。また、分散度は1.5以上12以下が好ましく、より好ましくは3以上10以下であり、6以上8以下であることがさらに好ましい。

【0132】

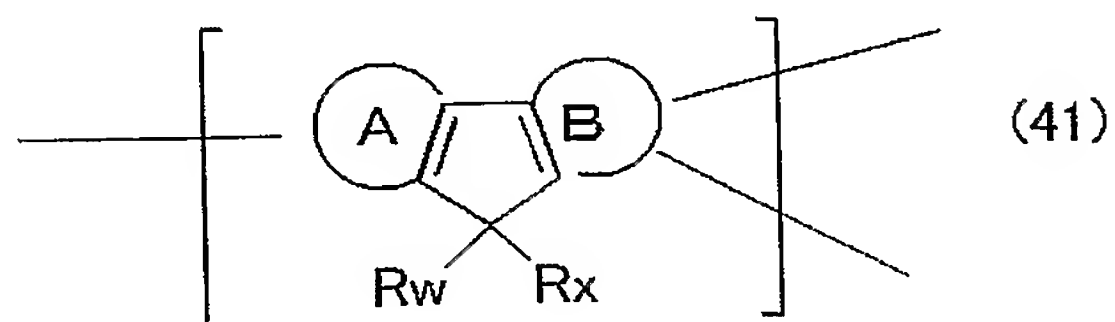
GPCの溶出曲線は、一般的にはGPC(ゲルパーミッションクロマトグラフィー)により測定される。本発明におけるGPCの溶出曲線の測定は、GPCの移動相としてテトラヒドロフランを用い、0.6 mL/minの流速で流した。また、カラムは、TSK gel Super HM-H(東ソー製)2本とTSK gel Super H2000(東ソー製)1本を直列に繋げ、検出器には示差屈折率検出器を用いて行った。

【0133】

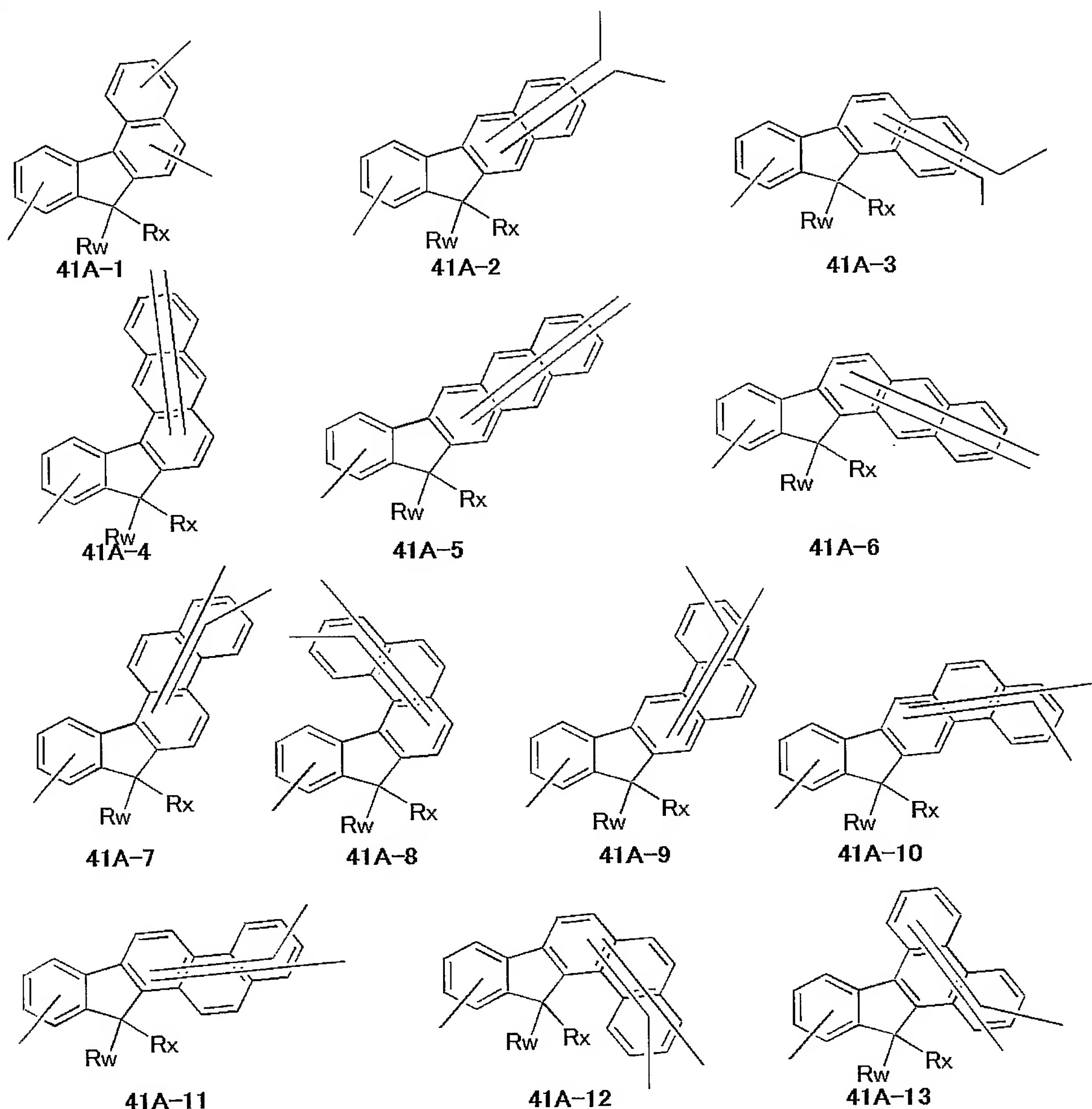
実質的に上記式(16)で示される繰り返し単位のみからなる高分子化合物のGPCの溶出曲線は、左右対称に近い単峰形であることが好ましい。素子特性の再現性を観点から、GPCの溶出曲線においてピークトップを境とした左側の溶出曲線の面積と右側の溶出曲線の面積の差が、左右のうち小さい方の面積の値に対して、0.5以下であることが好ましく、0.3以下であることがより好ましい。また、ピークトップを境にして右側(低分子量側)の面積が左側(高分子側)の面積よりも小さいことが好ましい。

【0134】

また本発明の高分子化合物は、主鎖に分岐構造を有していてもよいが、分岐構造としては、下記式(41)で示されるものが好ましい。



[式中、A環、B環、R_wおよびR_xは前記と同様の意味を表し、3つの結合手はA環および/またはB環上に存在する。]



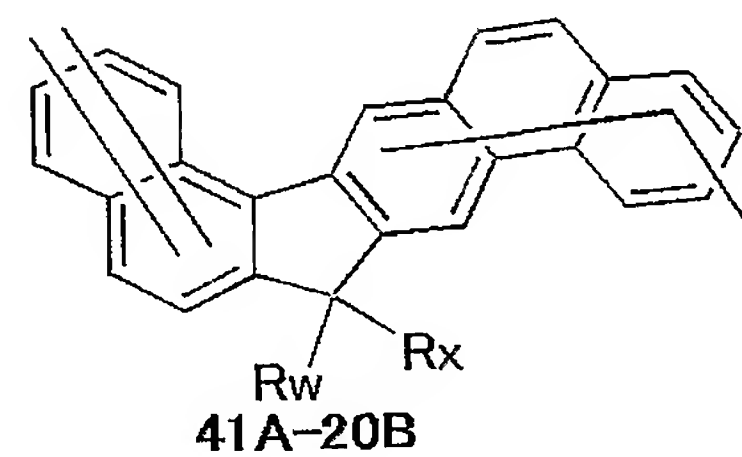
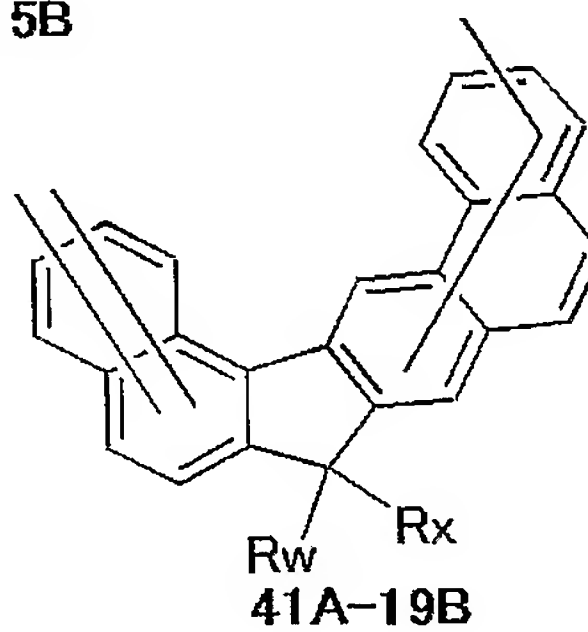
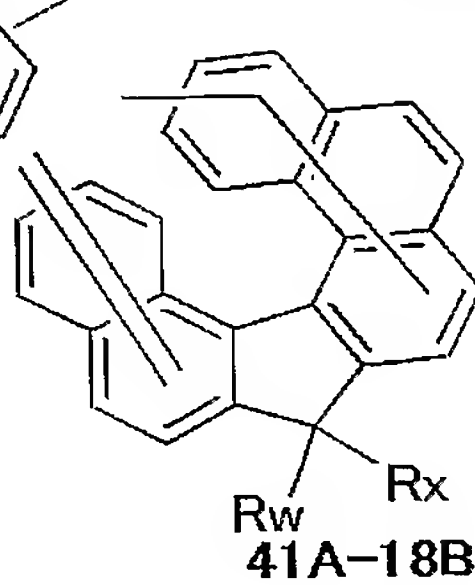
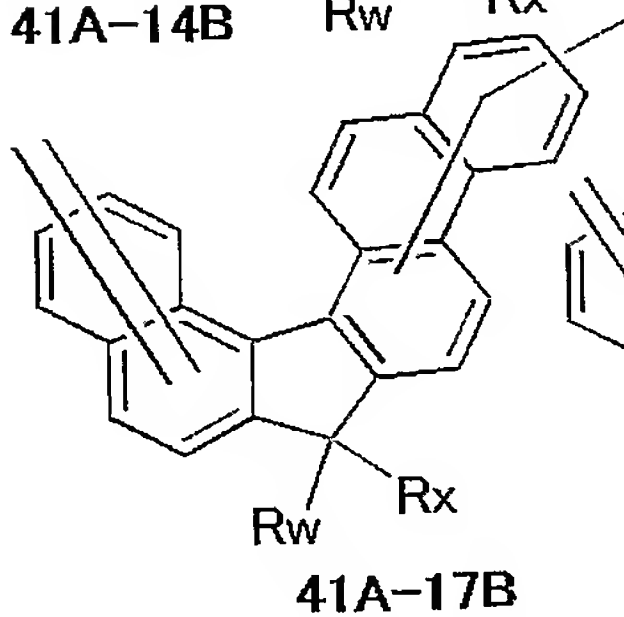
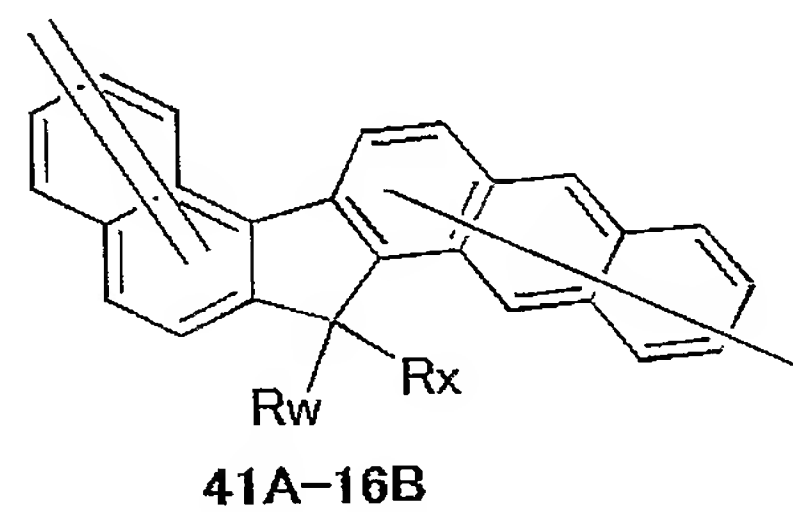
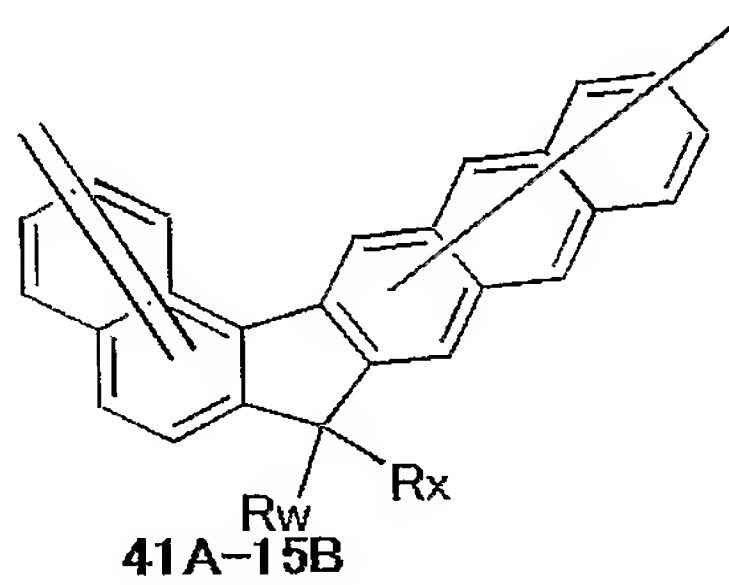
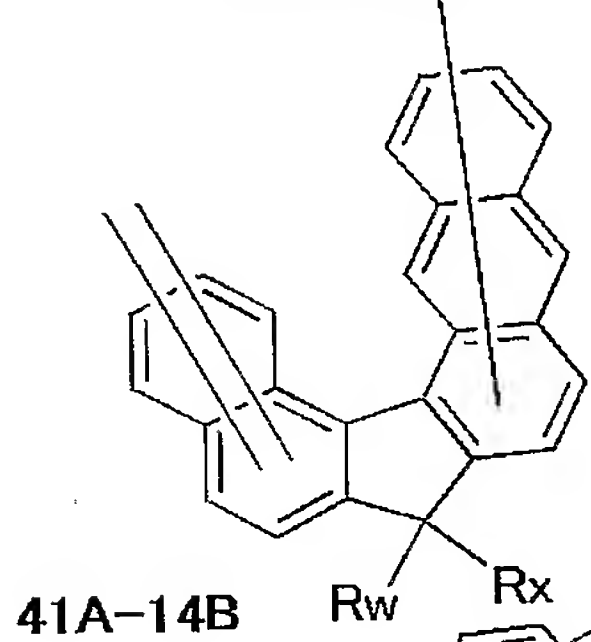
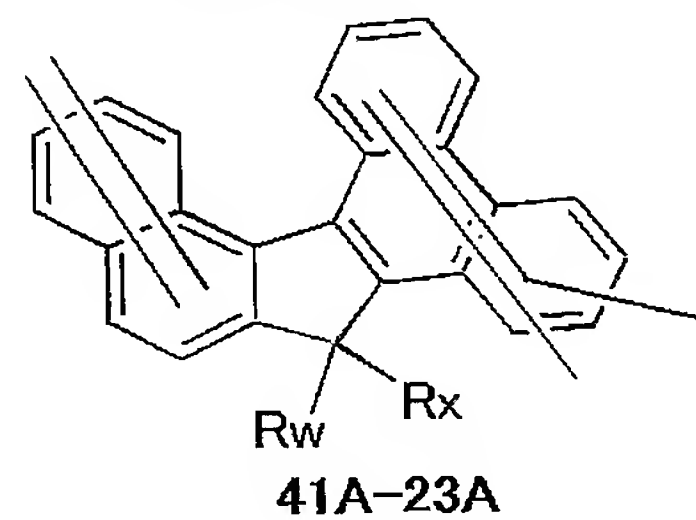
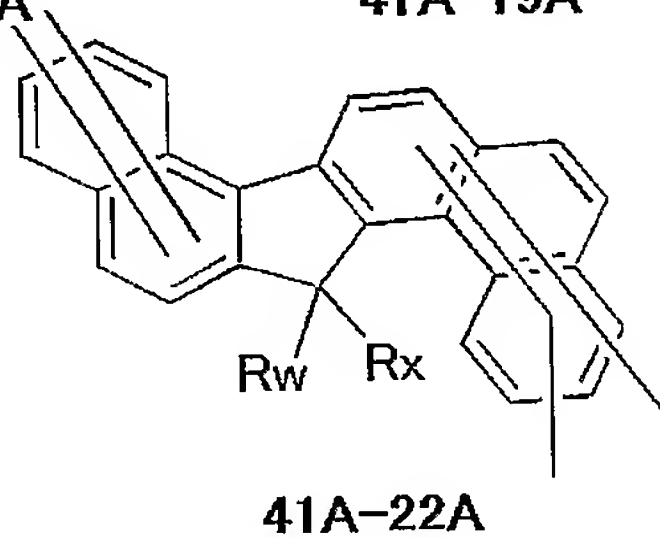
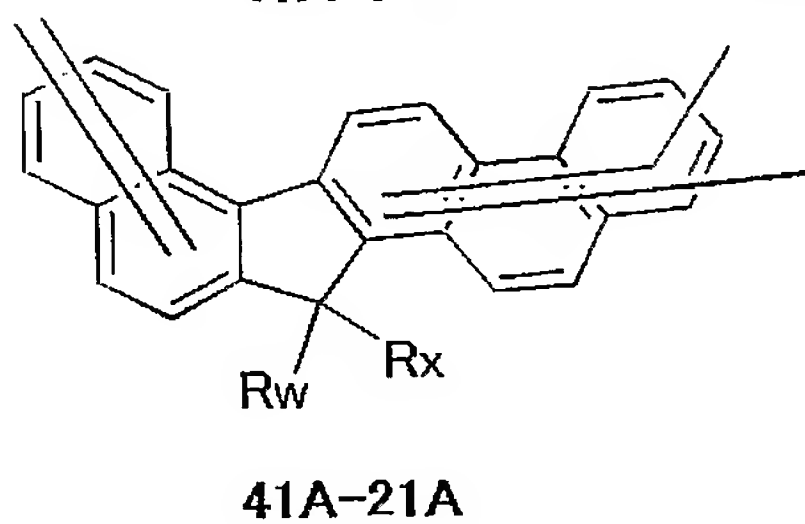
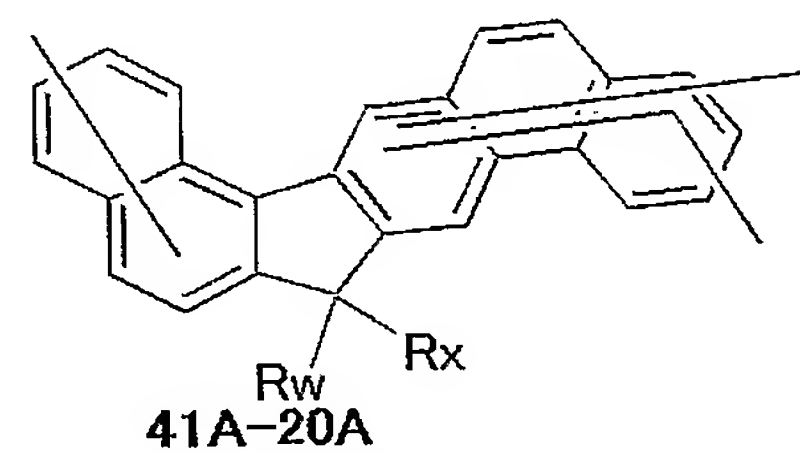
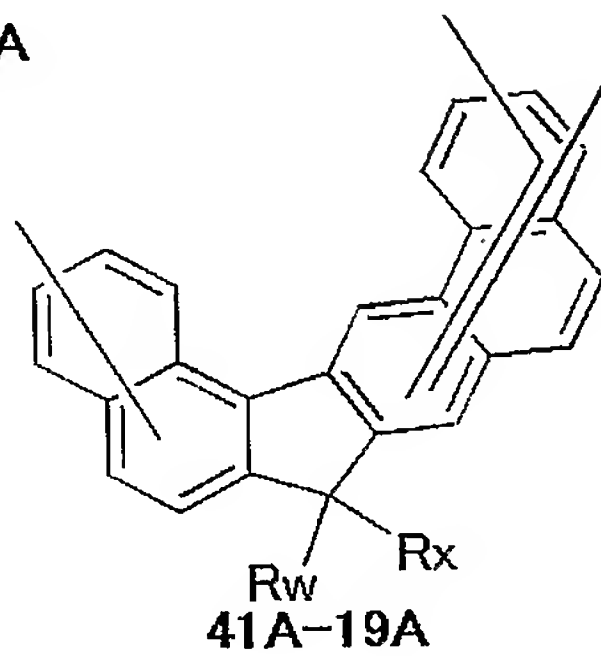
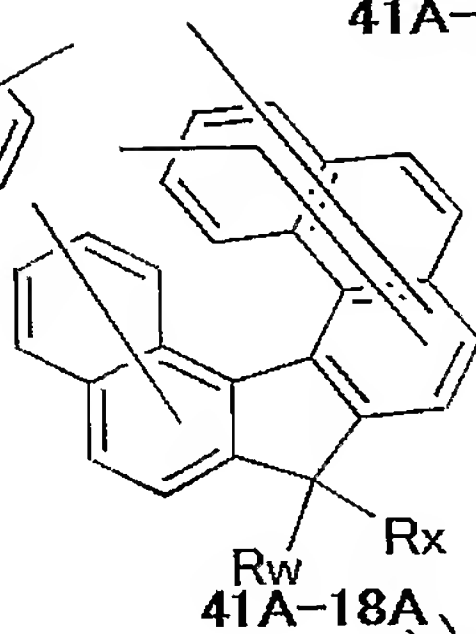
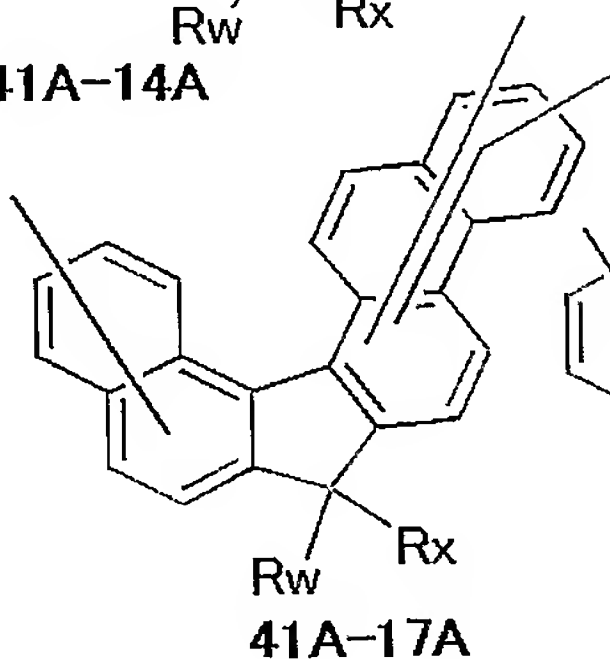
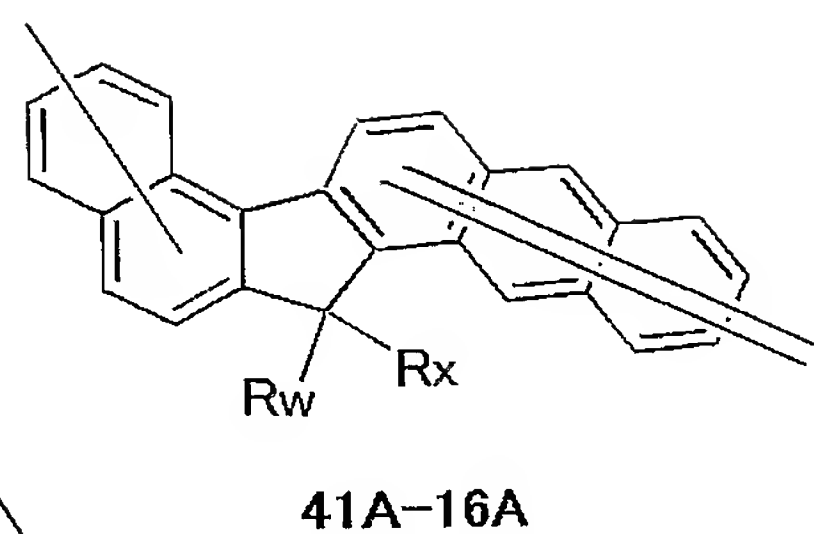
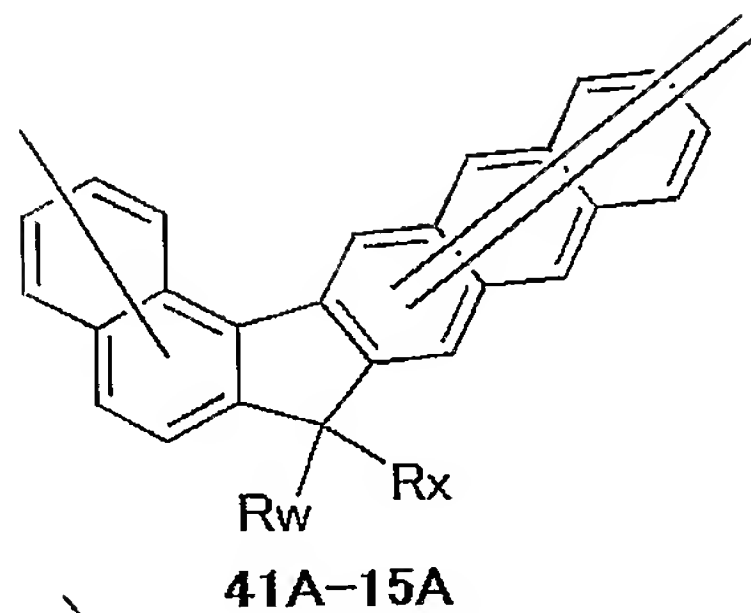
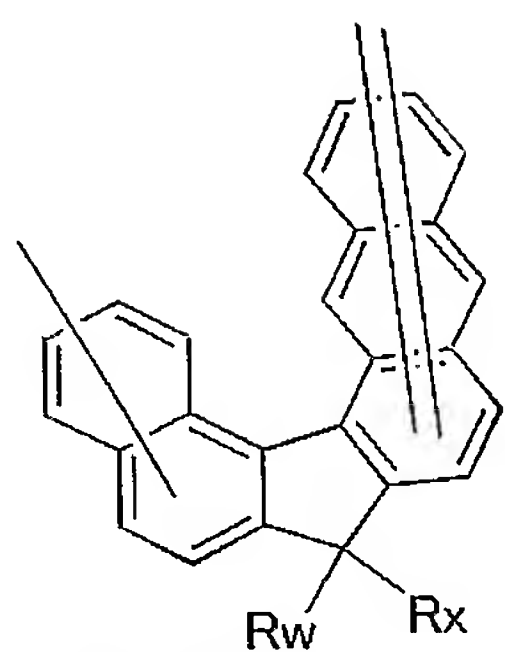
【0135】

分岐構造としては、前記式(1A-1)～(1A-64)、(1B-1)～(1B-64)、(1C-1)～(1C-64)のいずれかの芳香族環にさらに結合手がついたものがあげられる。

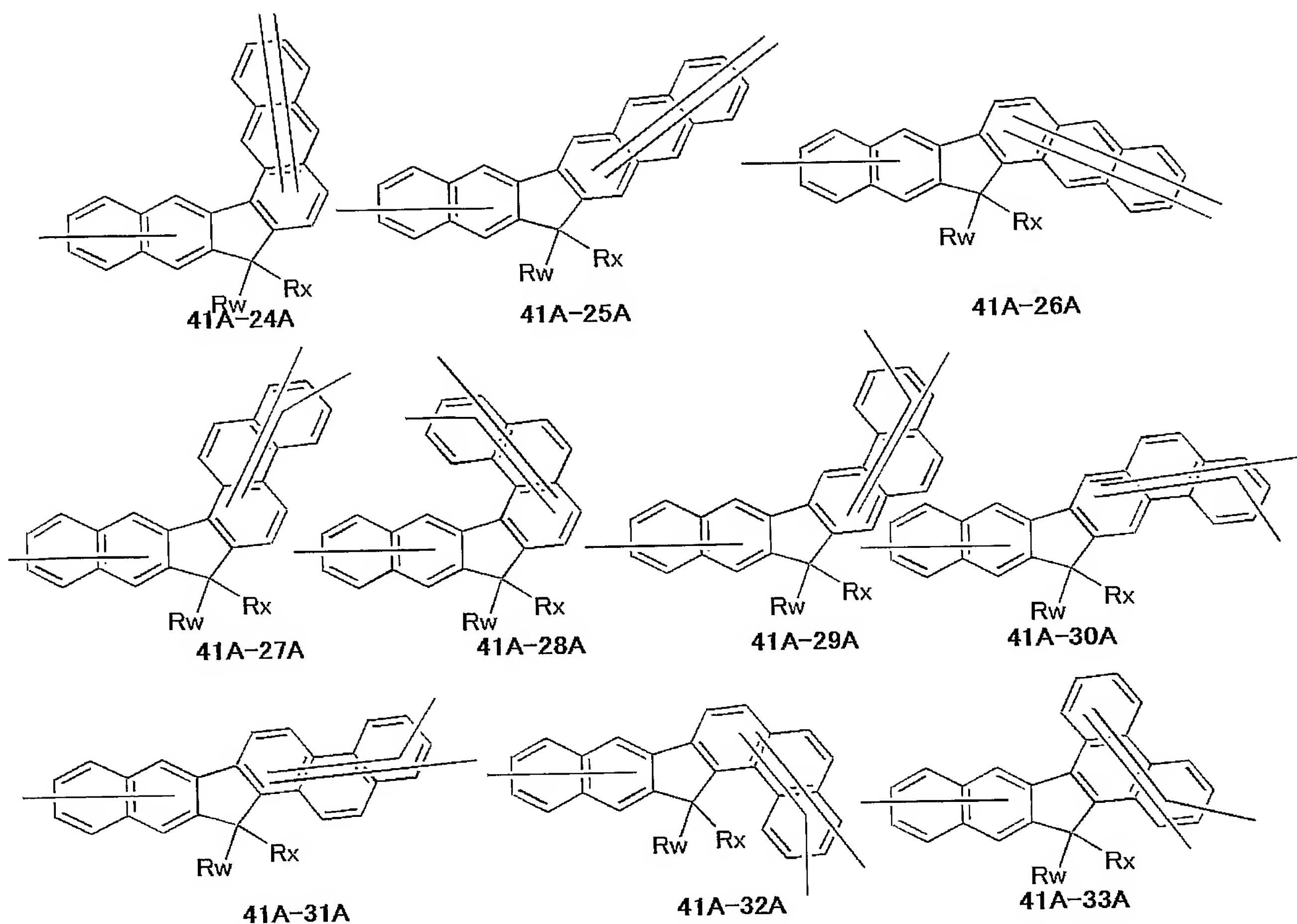
【0136】

分岐構造の好ましい具体例としては、以下のものが例示される。

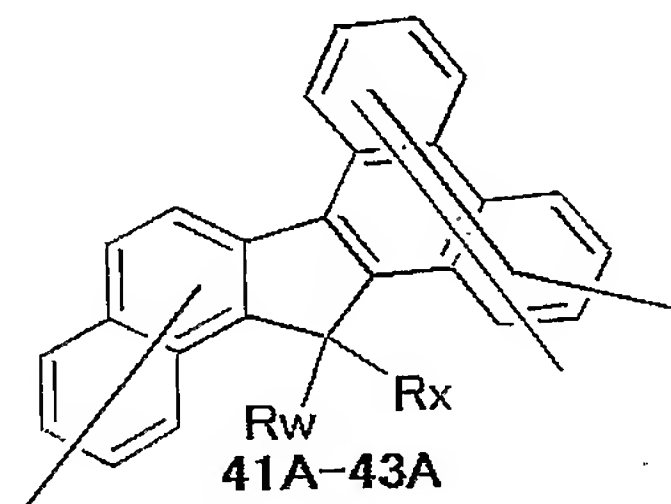
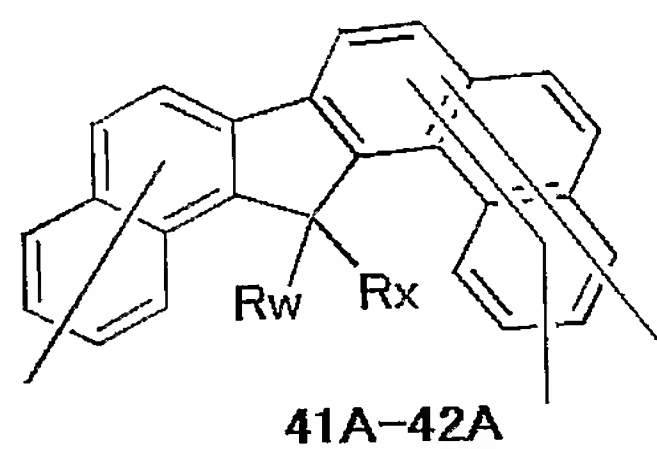
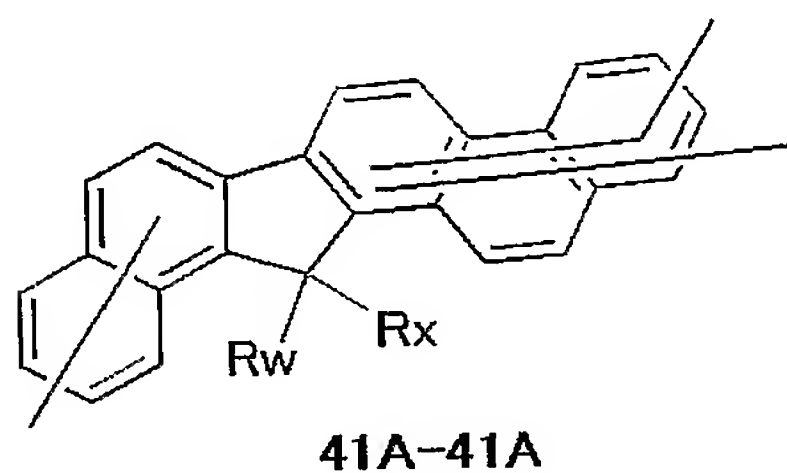
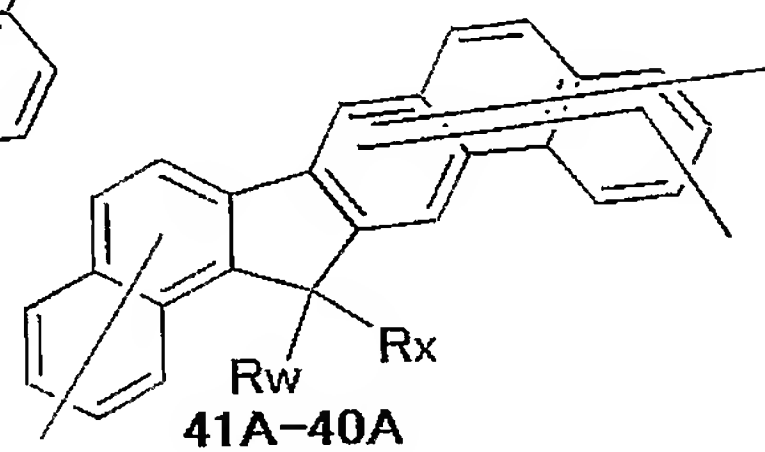
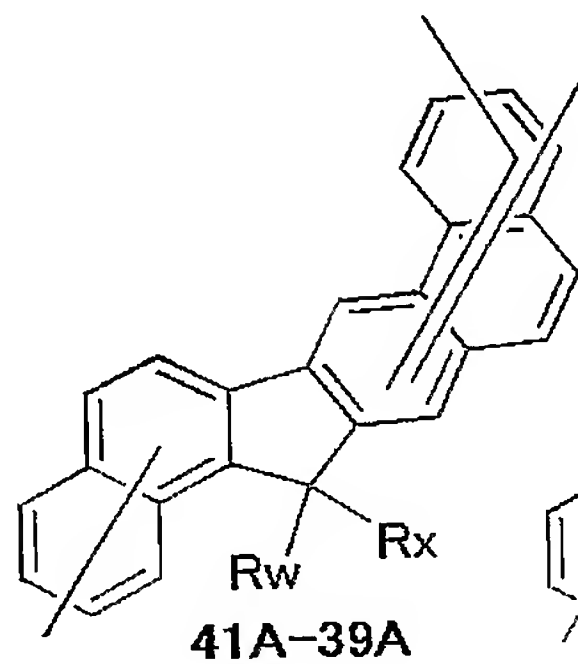
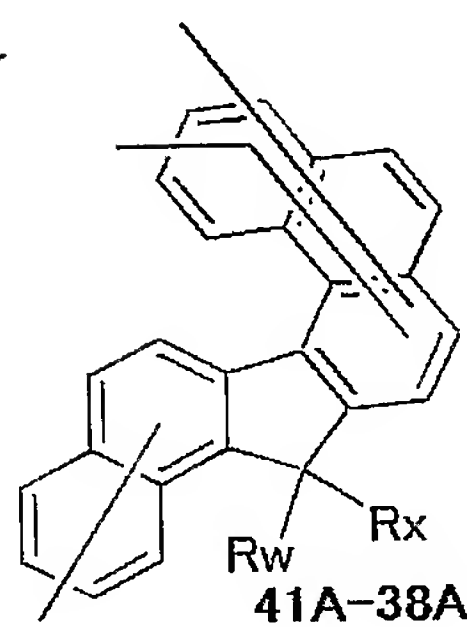
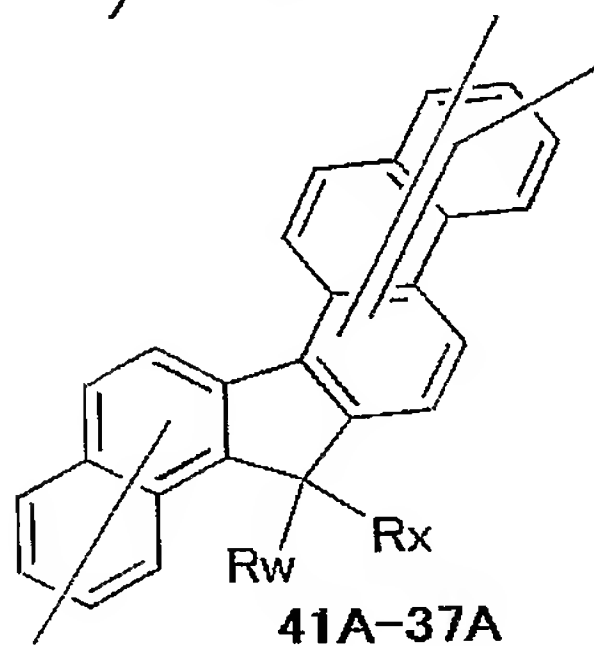
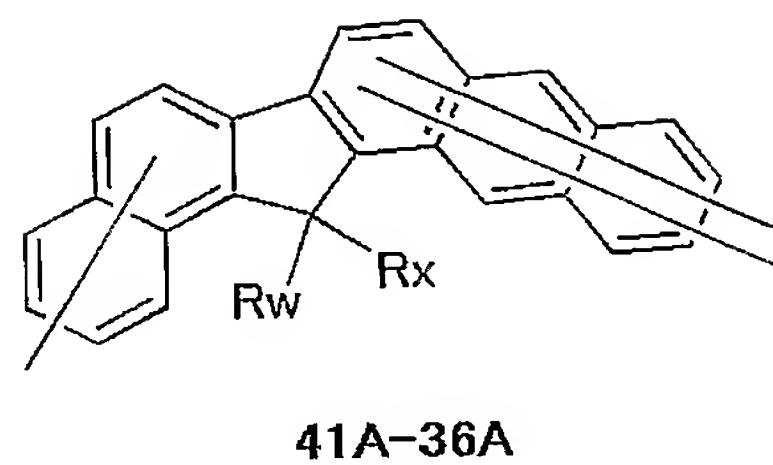
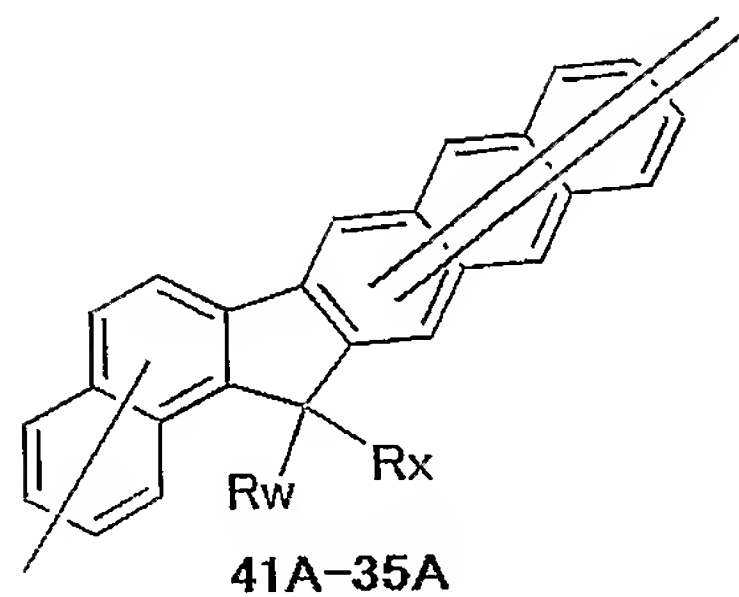
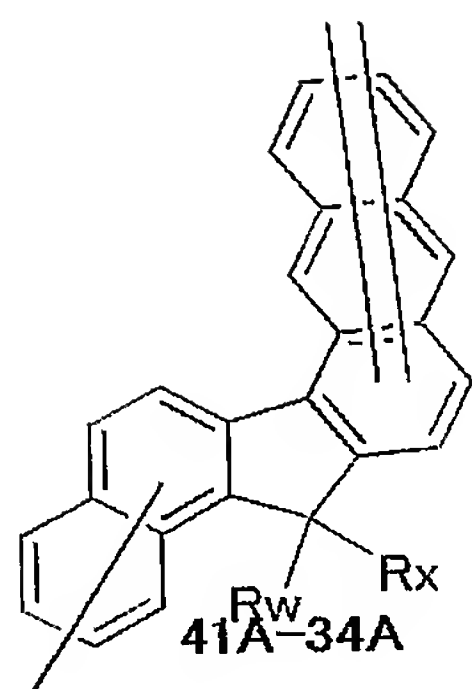
【0137】

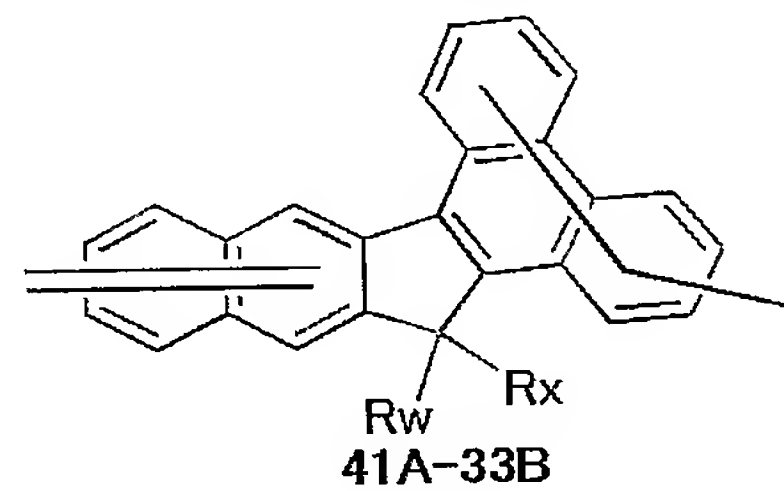
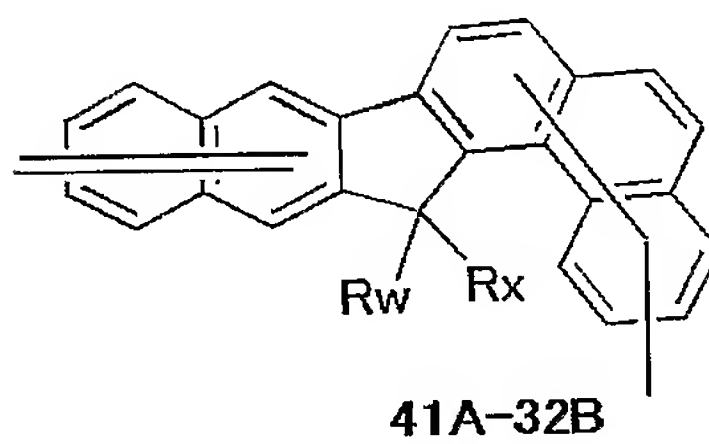
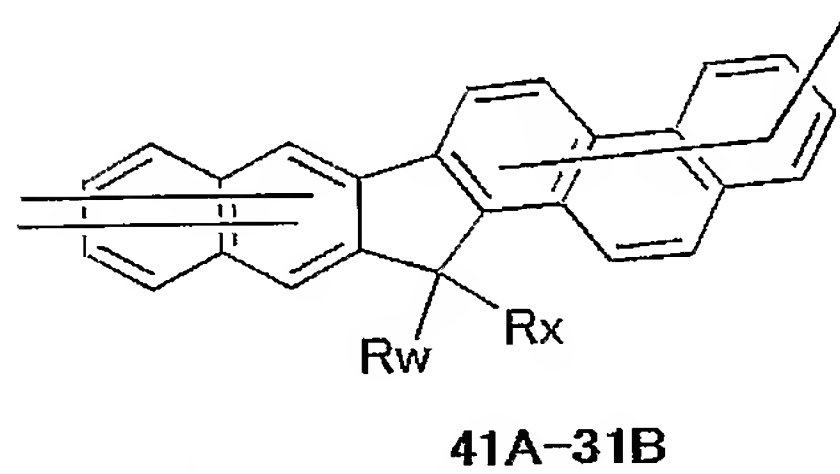
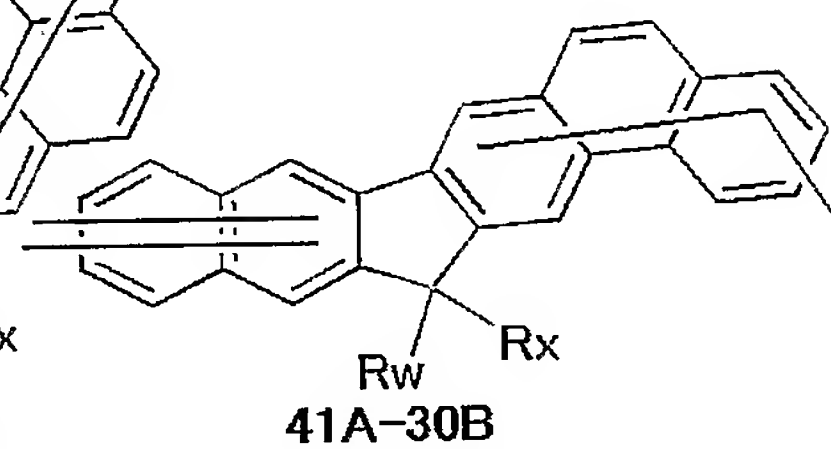
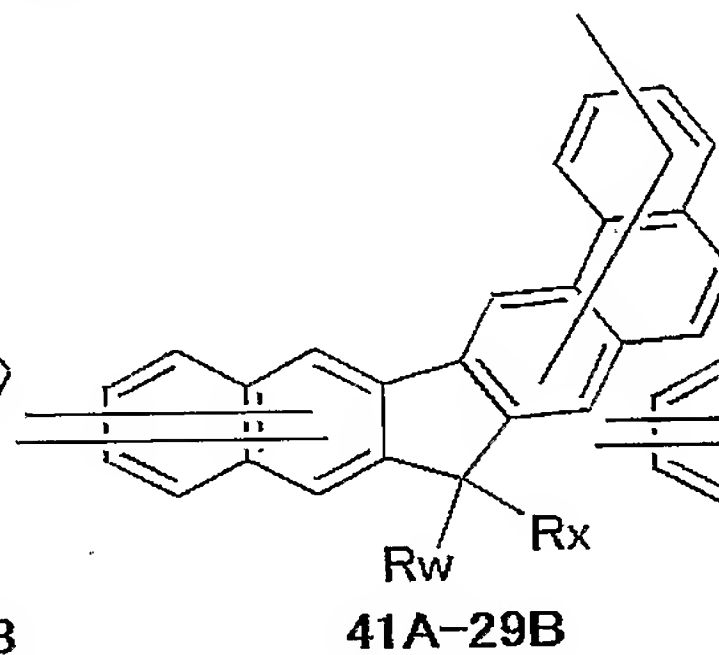
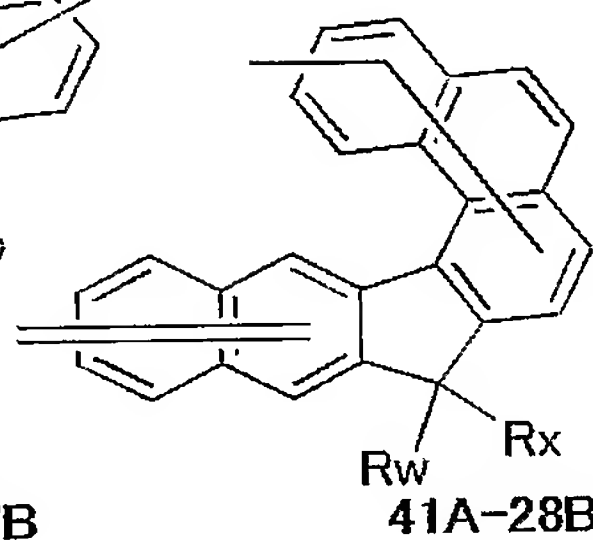
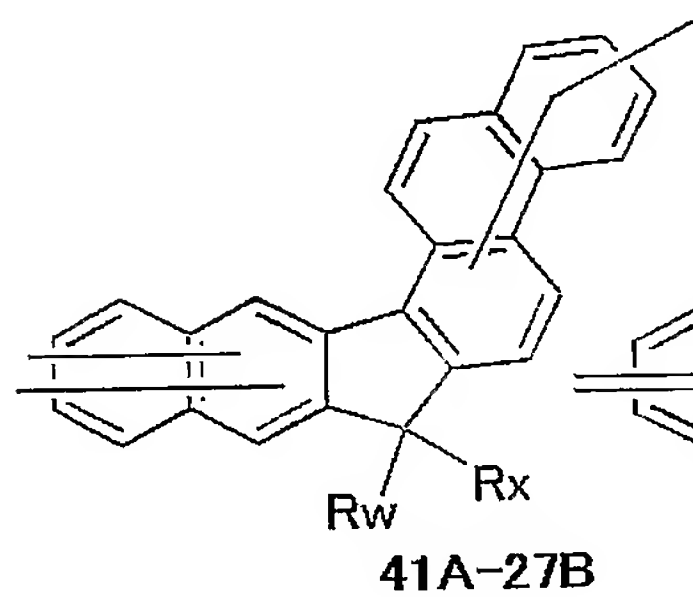
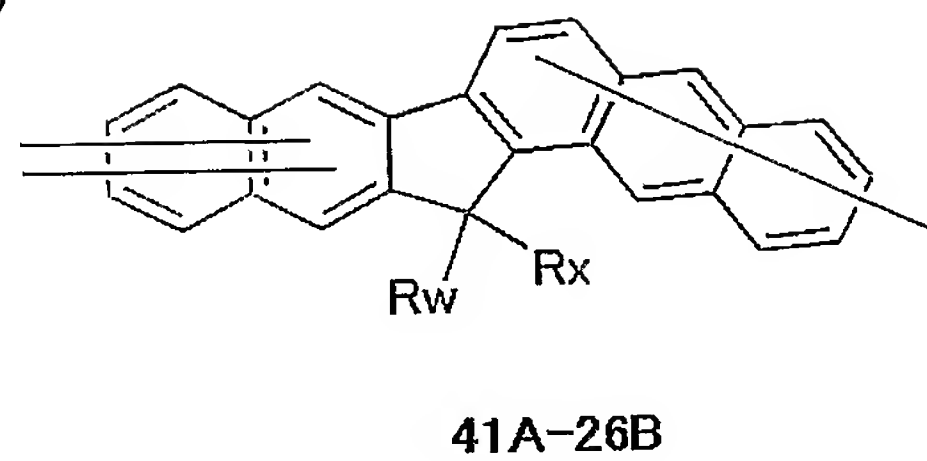
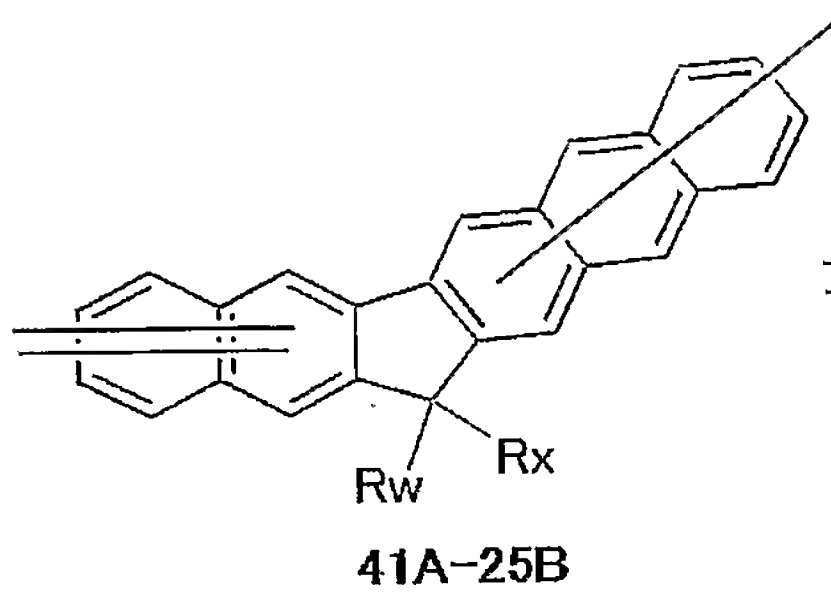
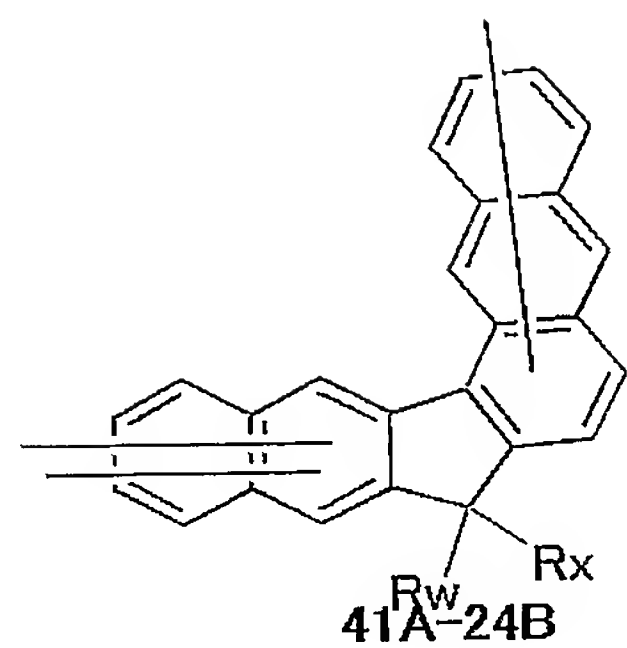


【0138】

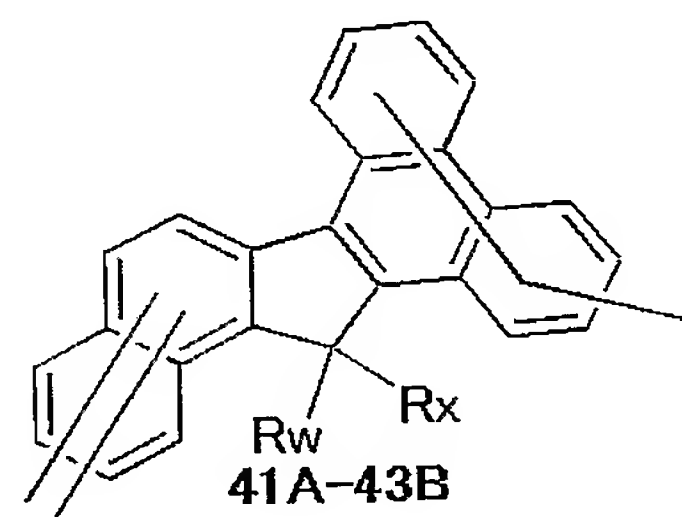
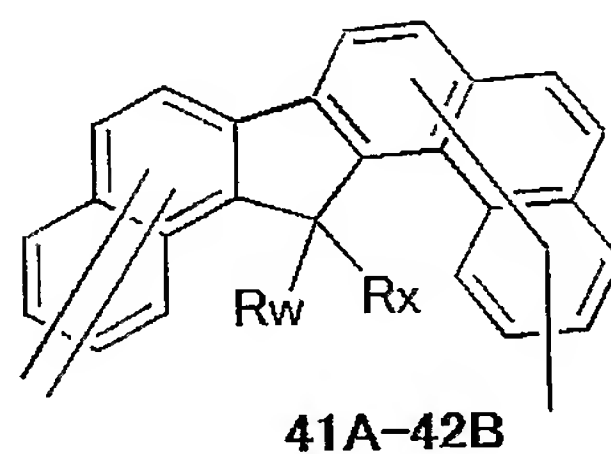
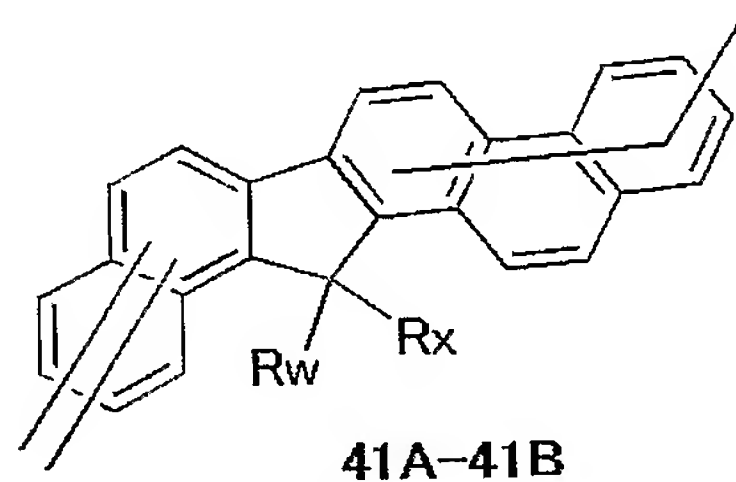
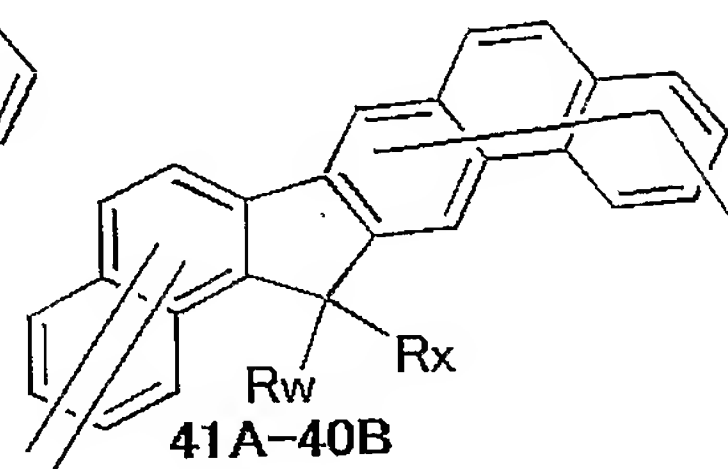
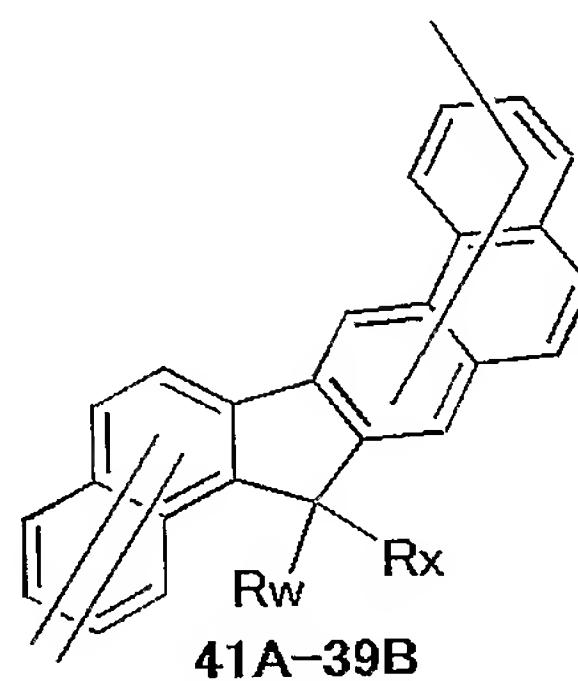
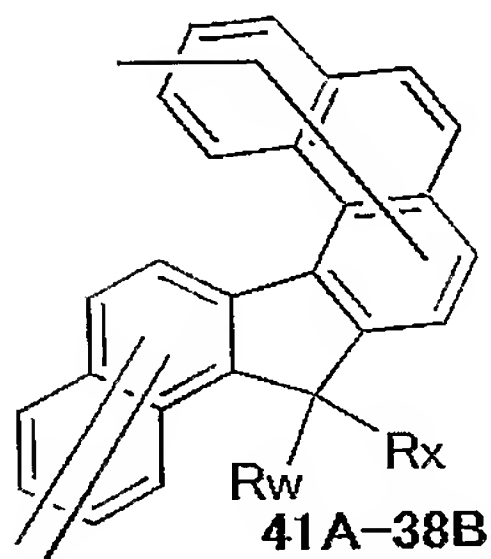
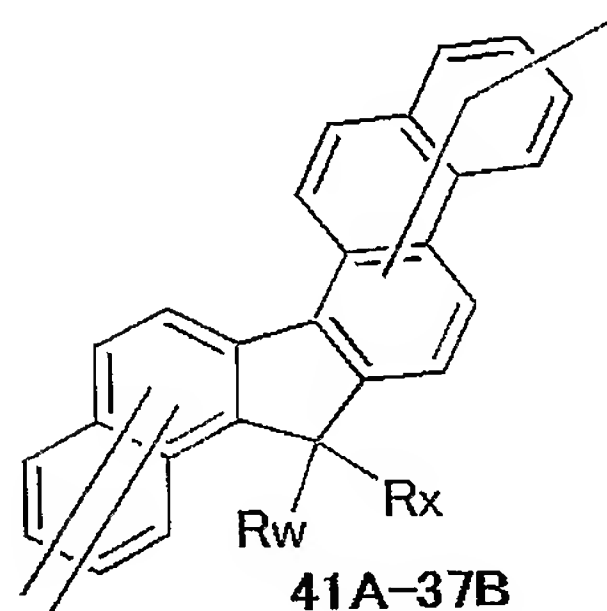
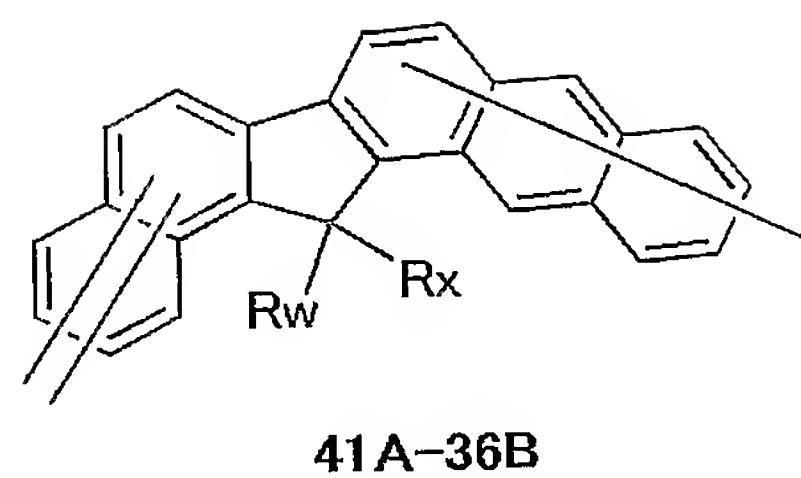
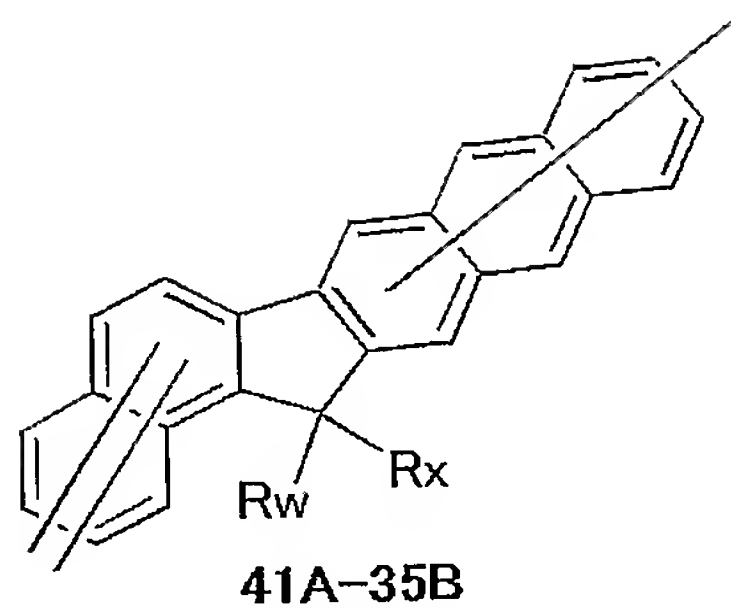
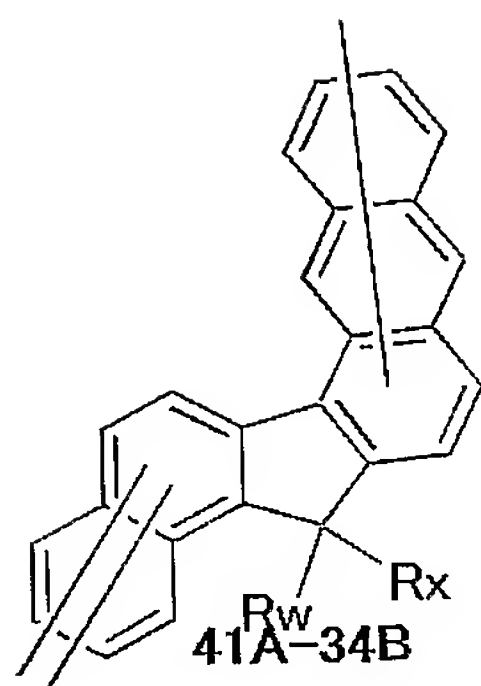


【0139】

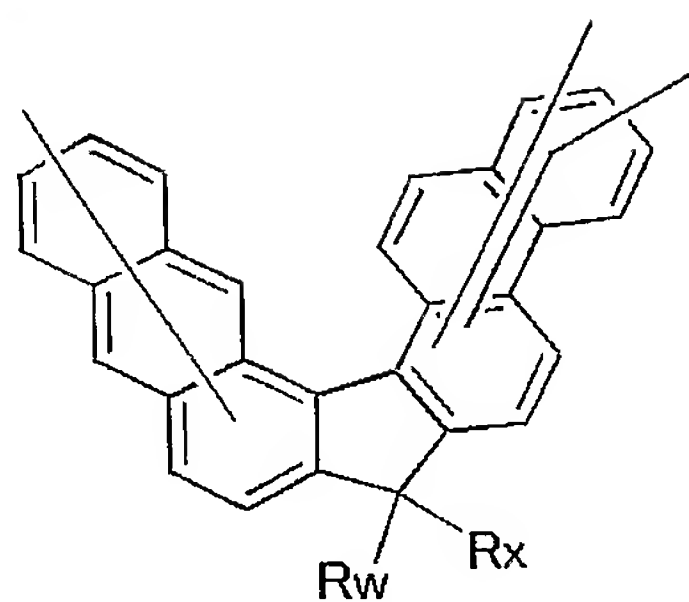




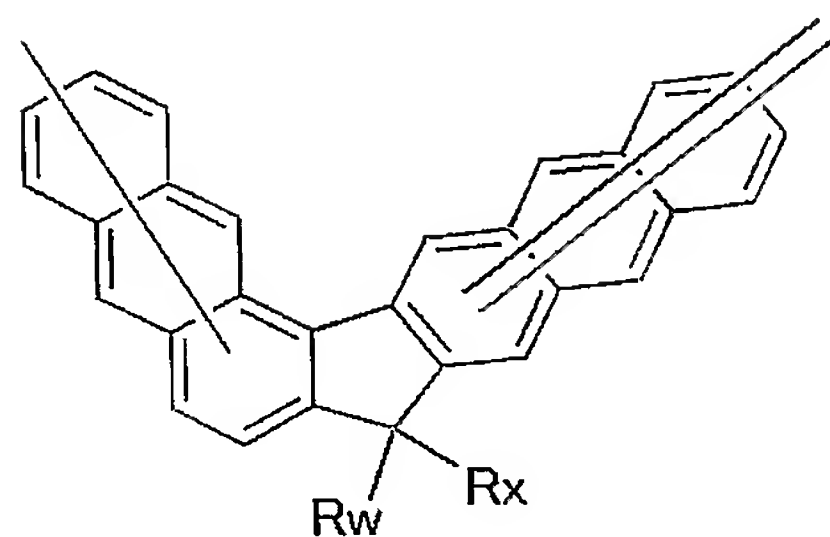
【0140】



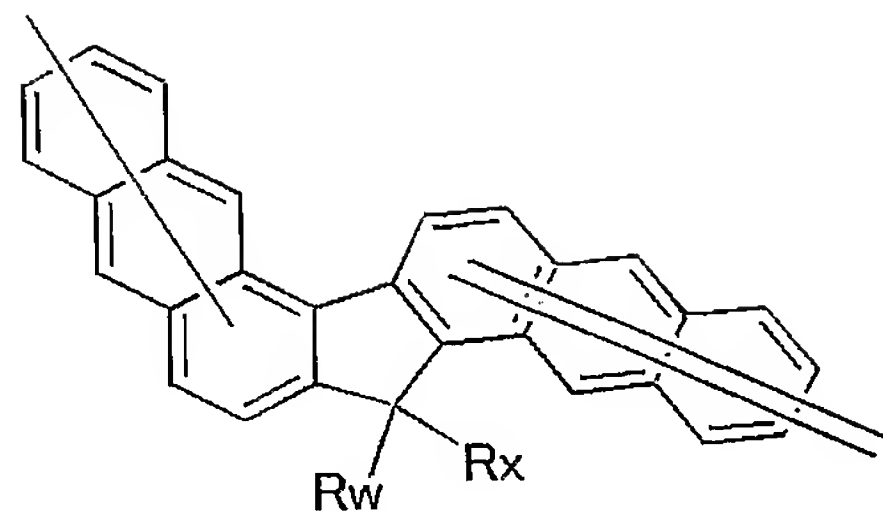
【0141】



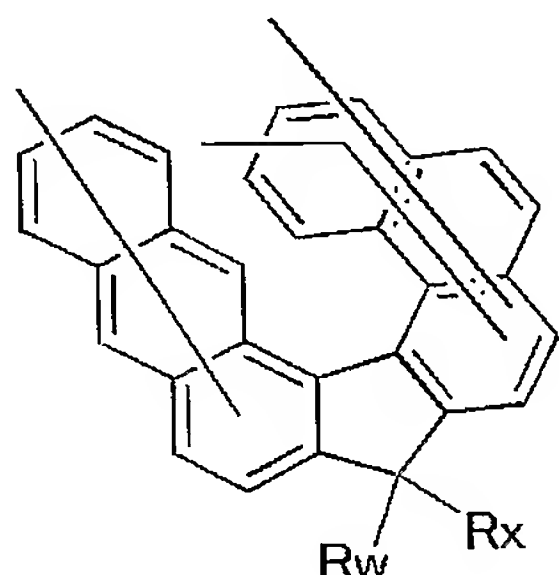
41A-44A



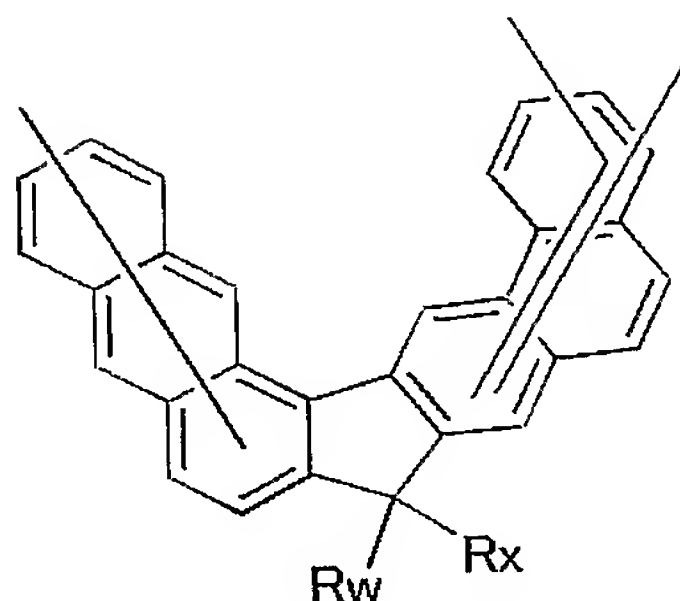
41A-45A



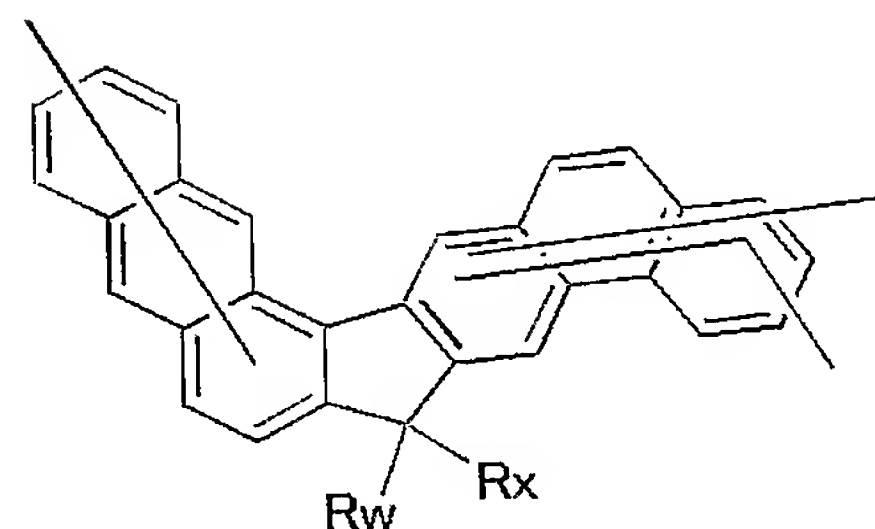
41A-46A



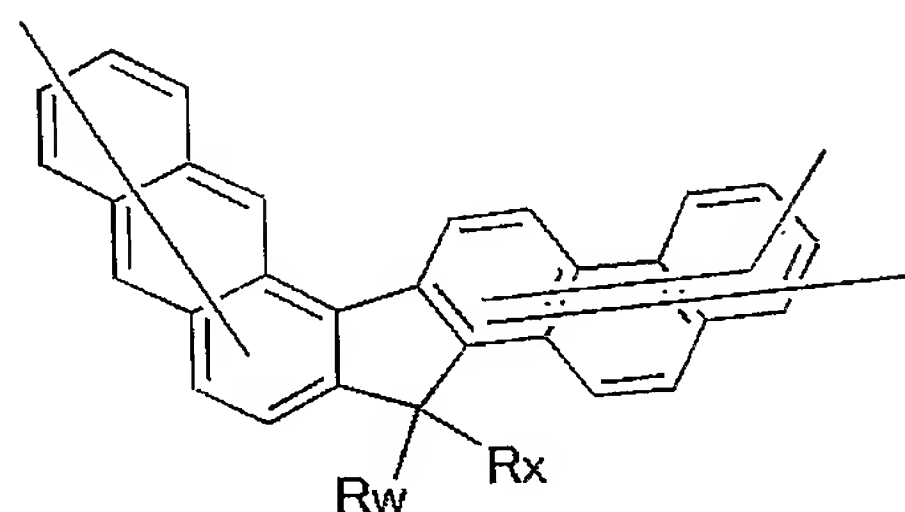
41A-47A



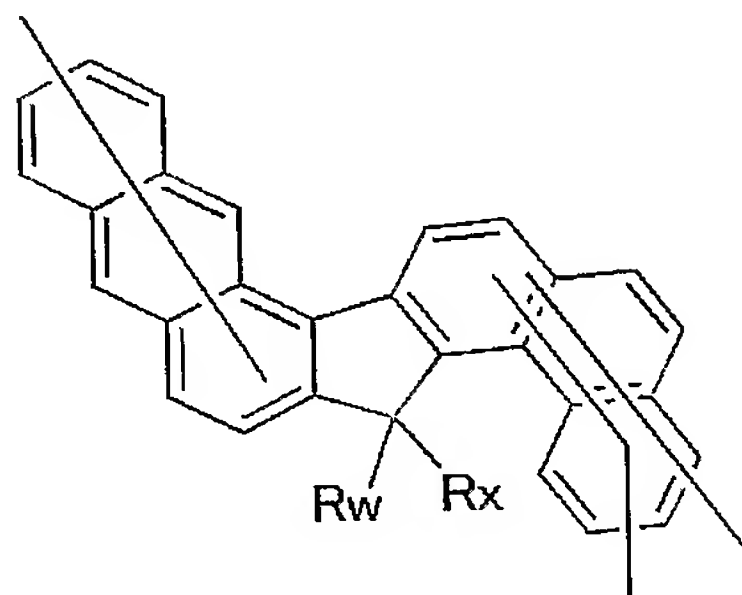
41A-48A



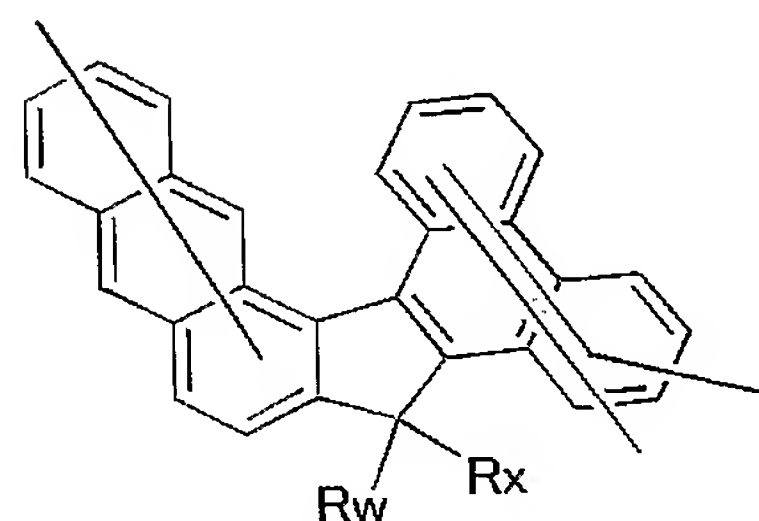
41A-49A



41A-50A

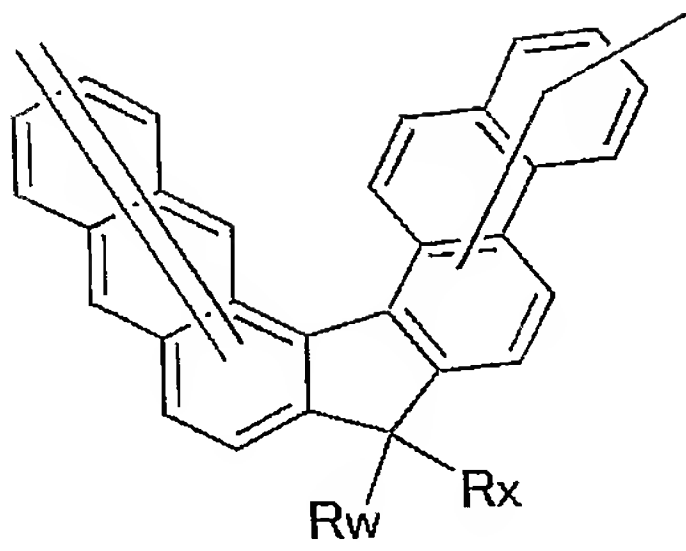


41A-51A

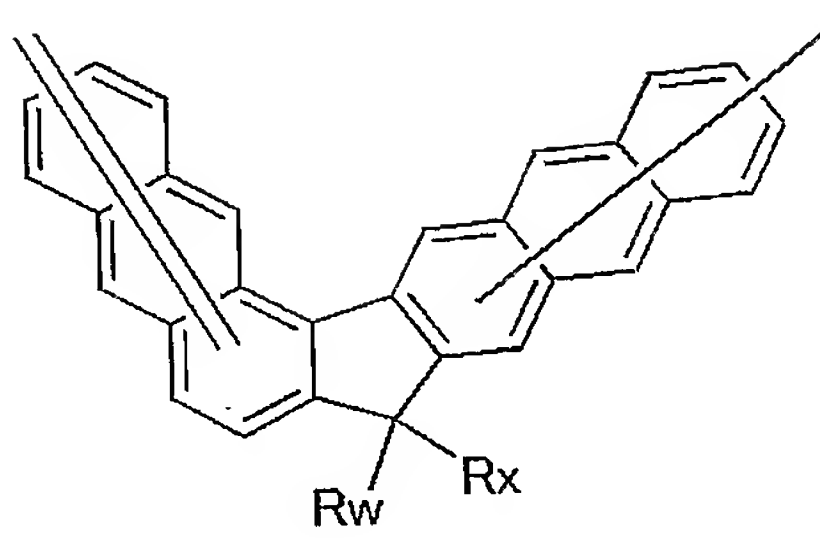


41A-52A

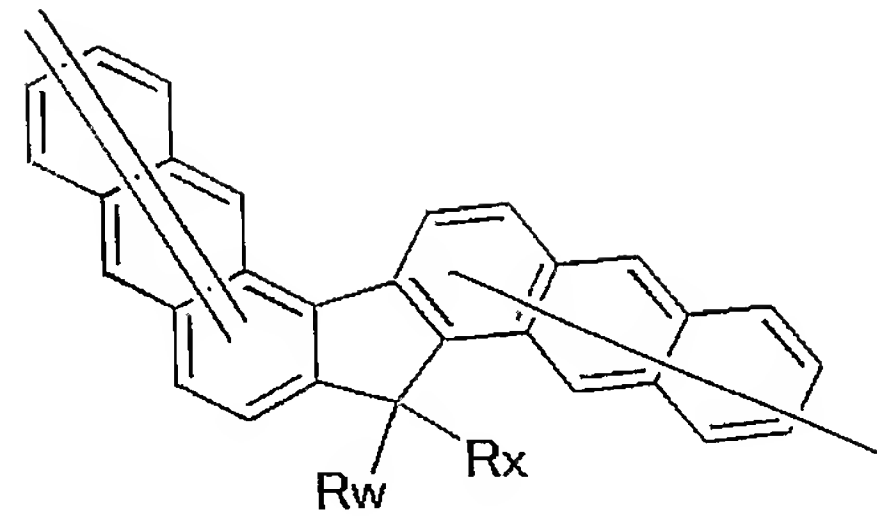
【 0 1 4 2 】



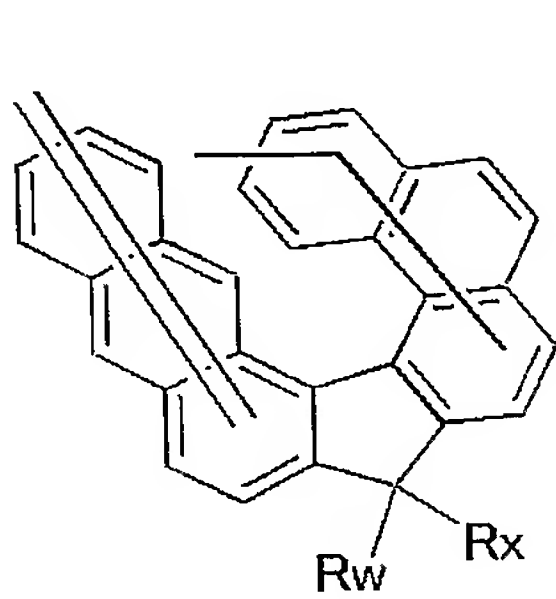
41A-44B



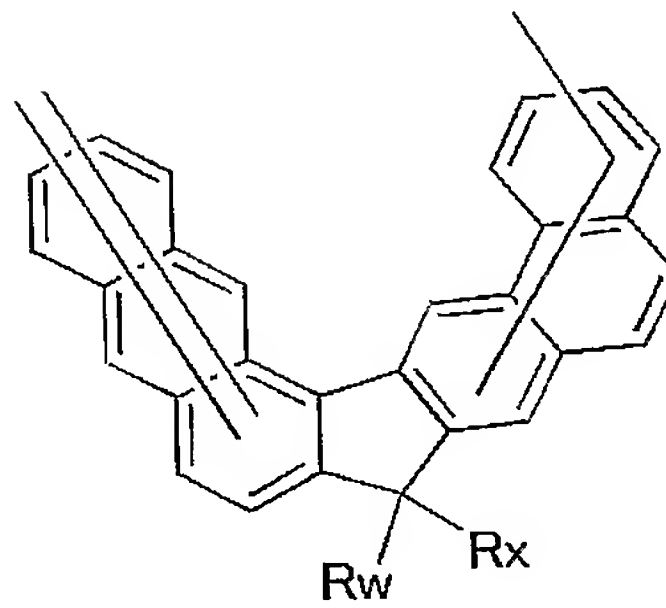
41A-45B



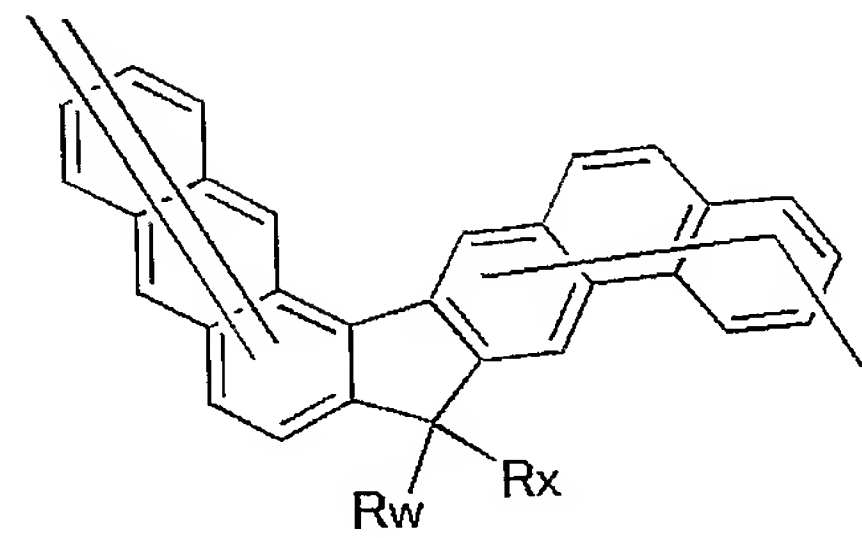
41A-46B



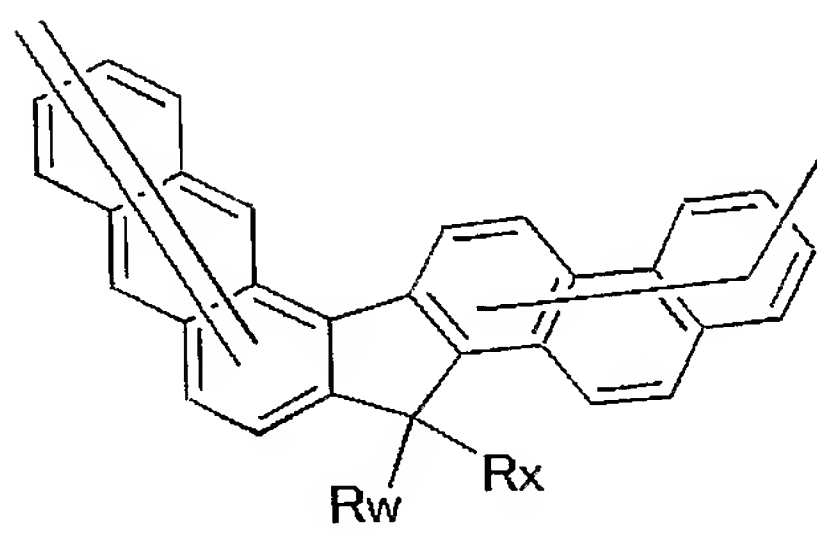
41A-47B



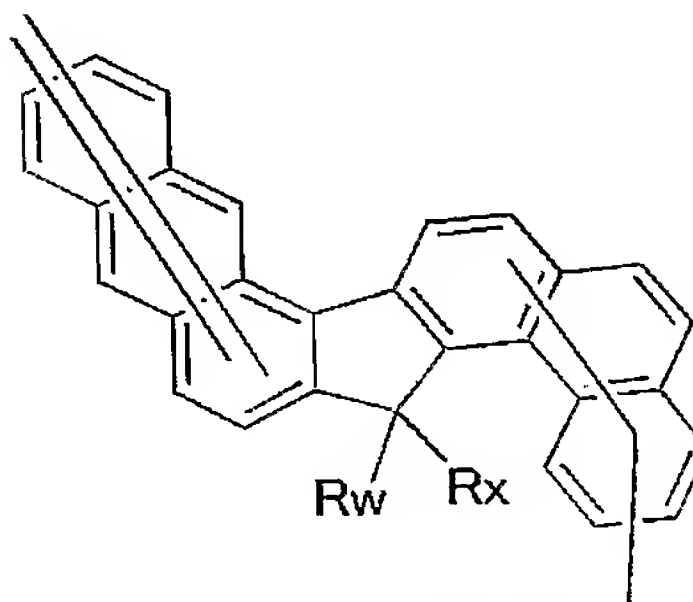
41A-48B



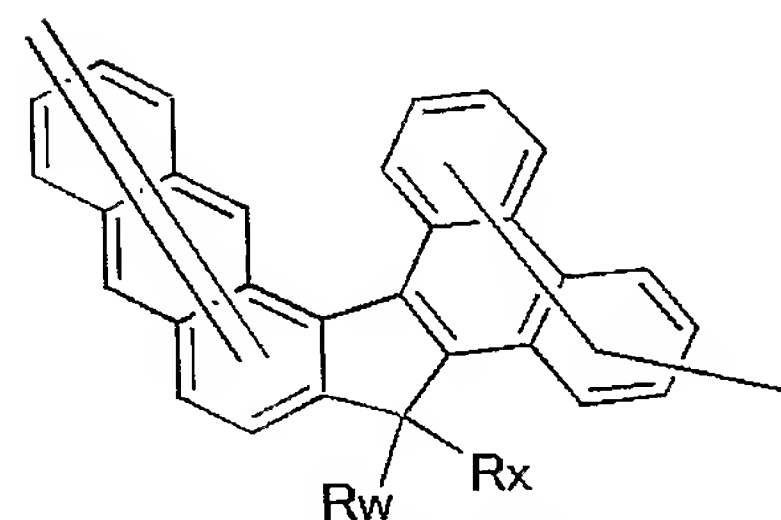
41A-49B



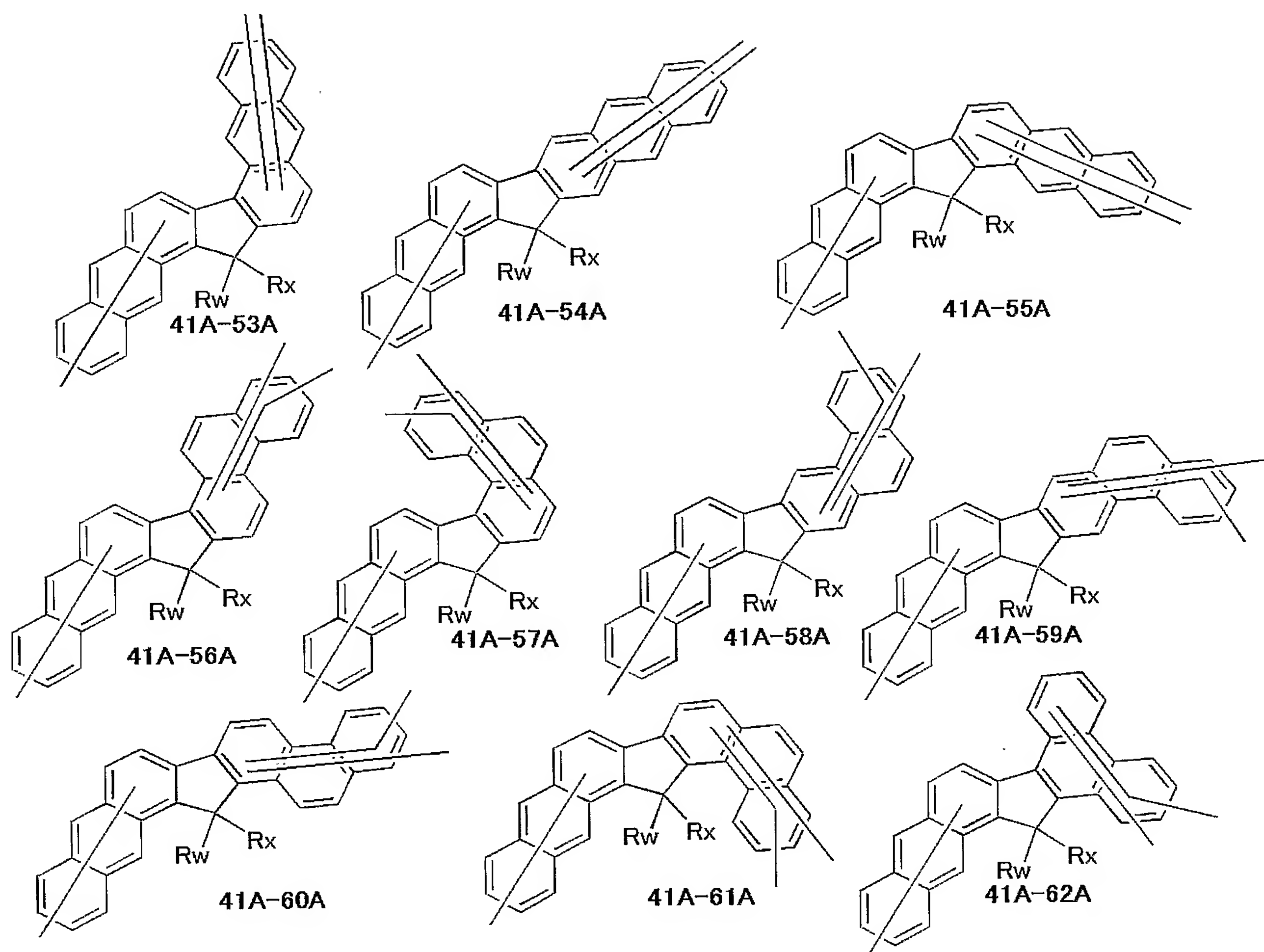
41A-50B
【 0 1 4 3 】



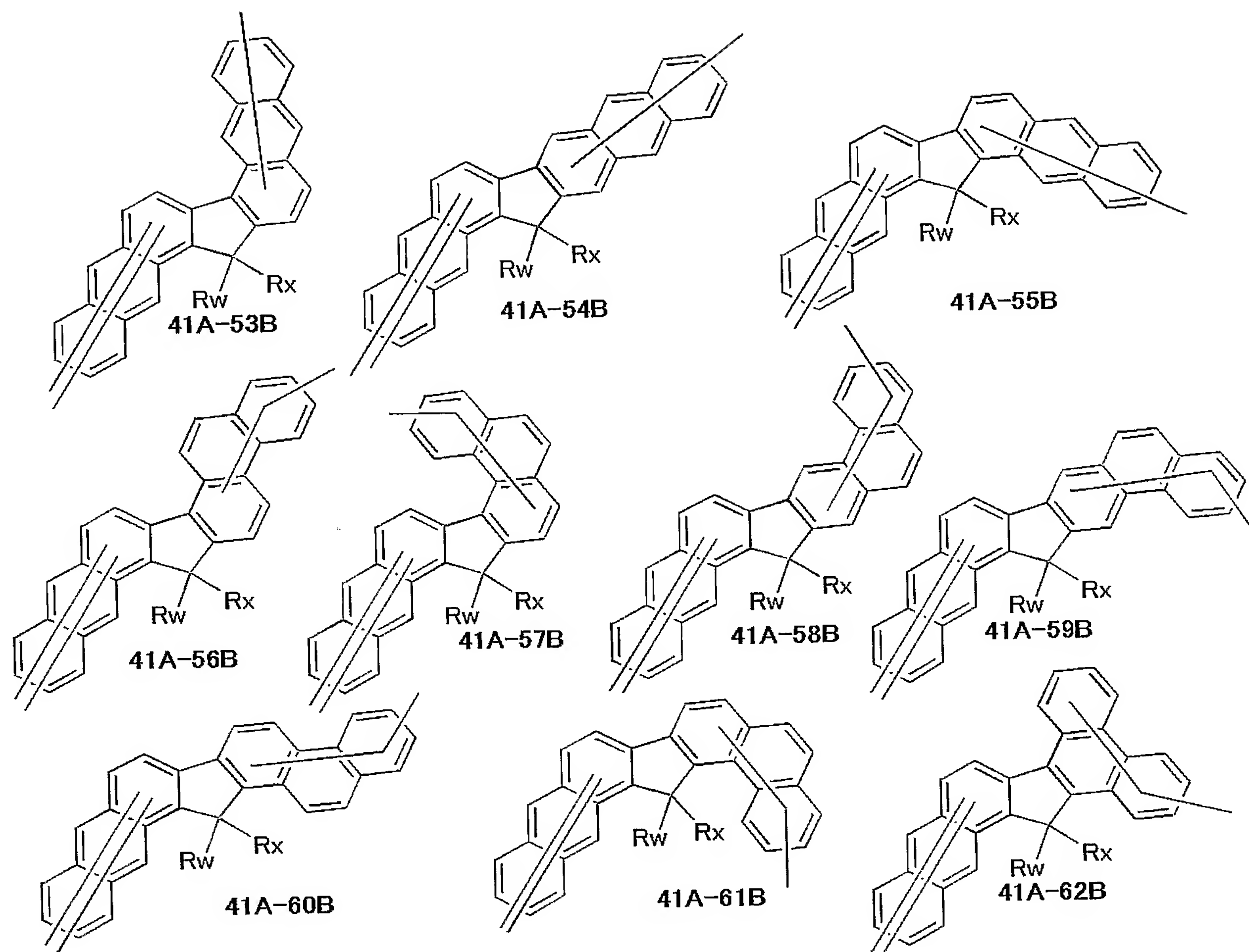
41A-51B



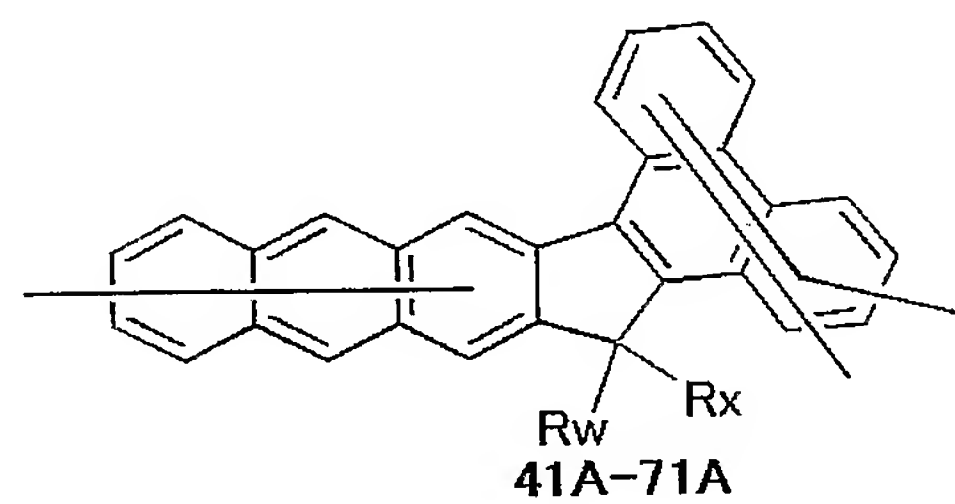
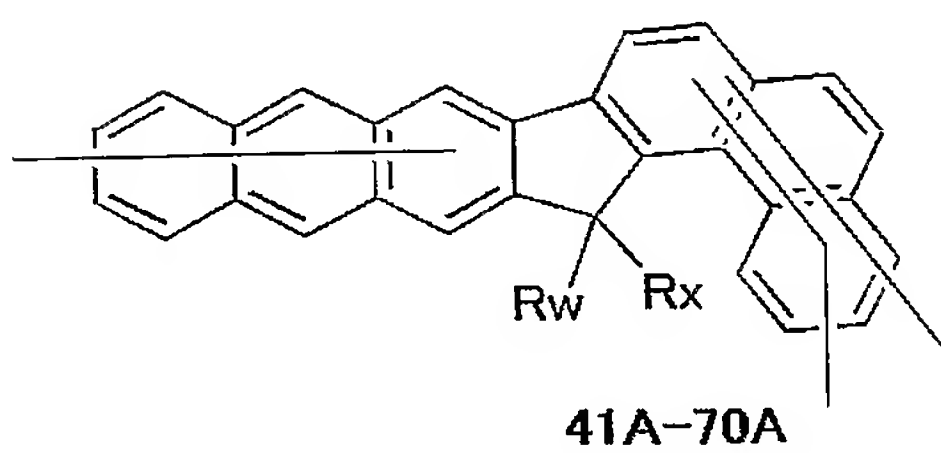
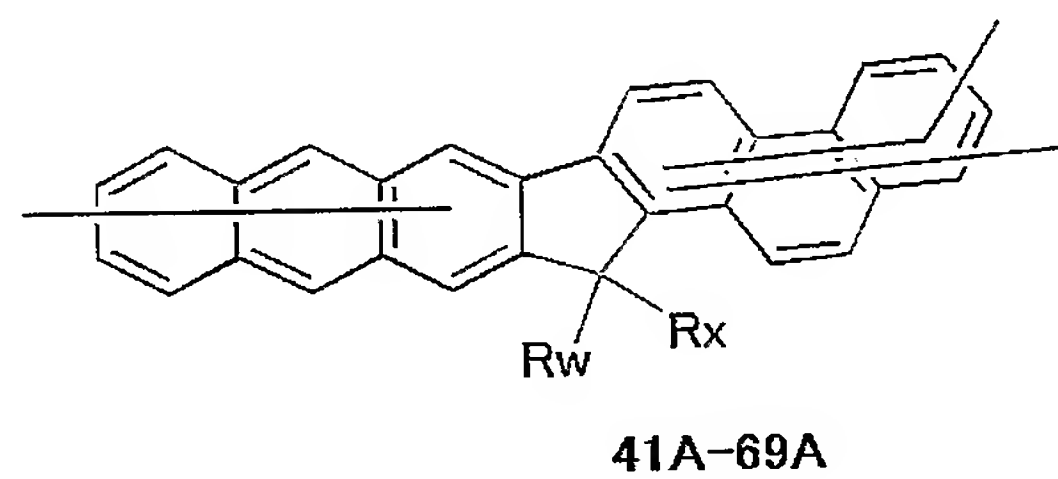
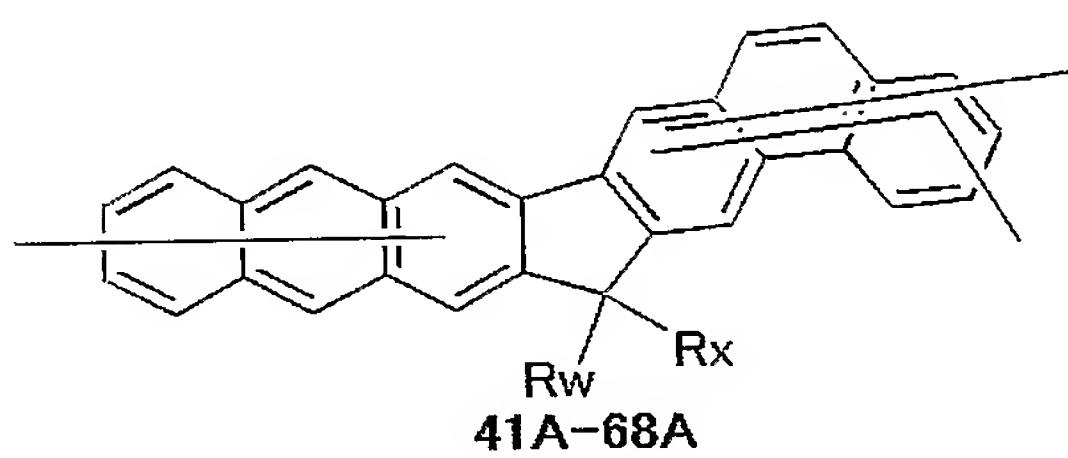
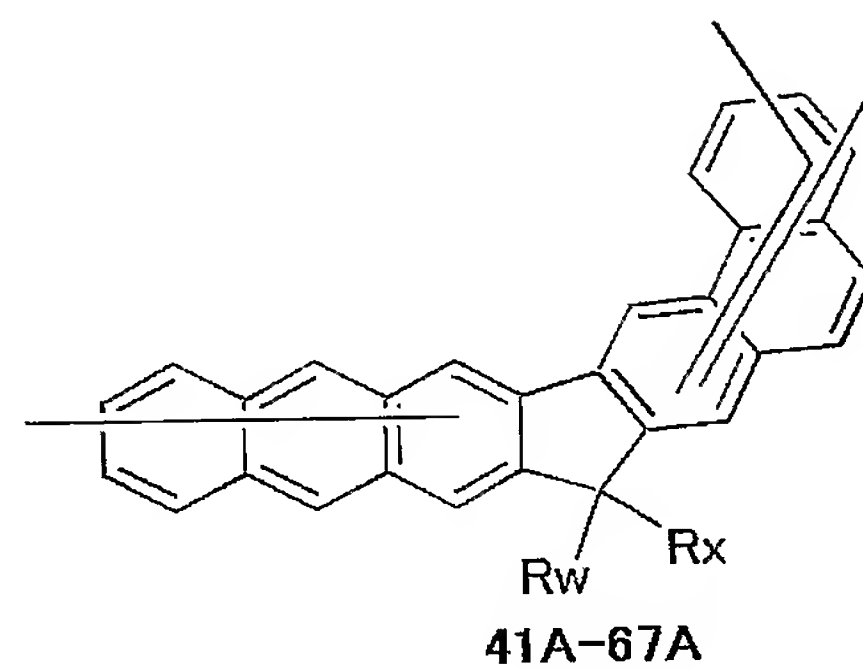
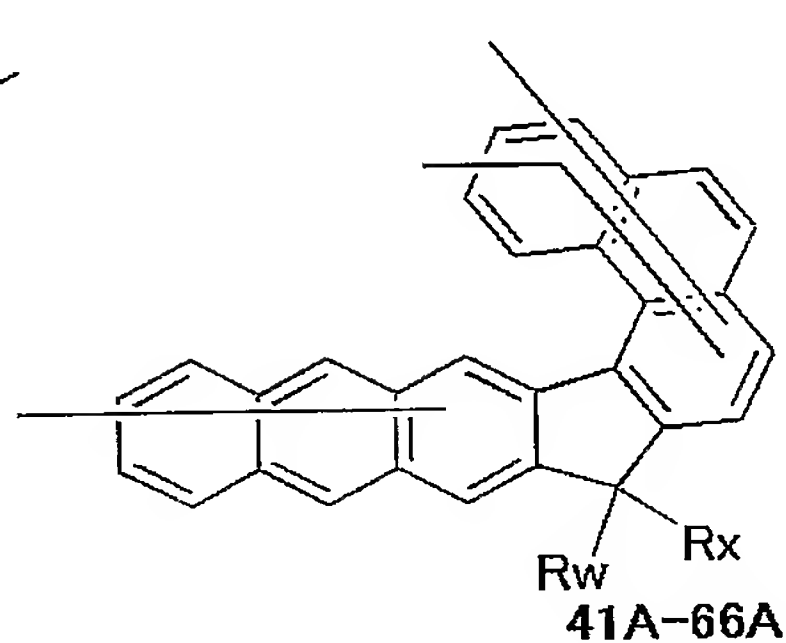
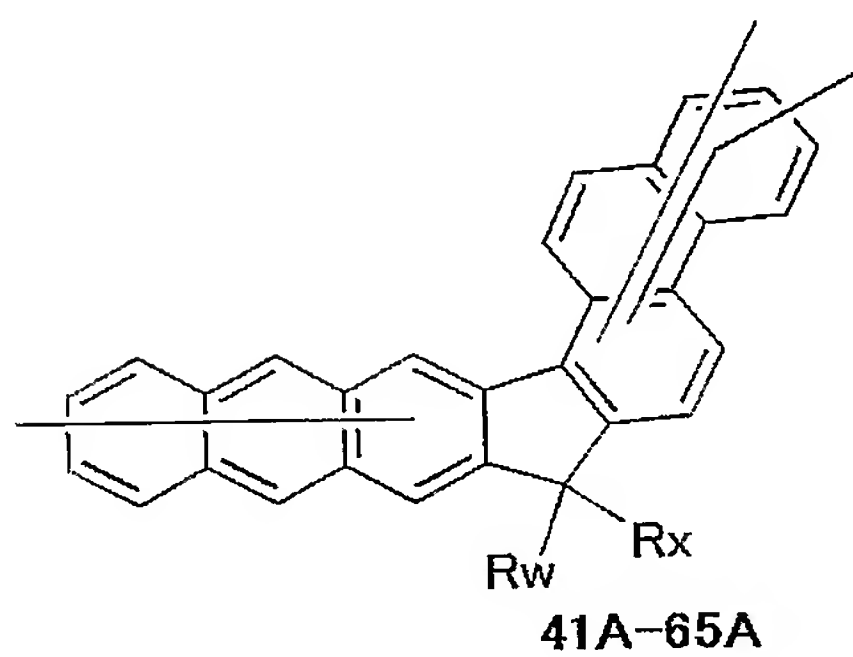
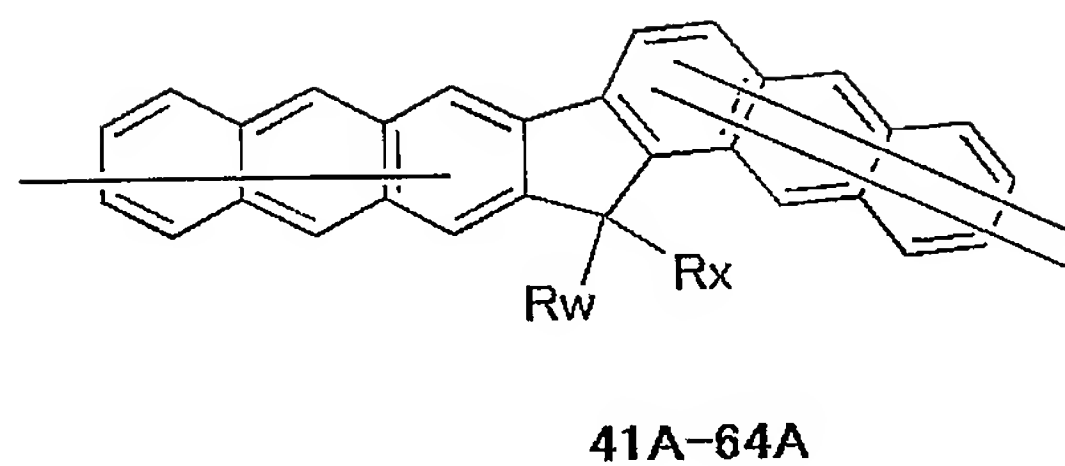
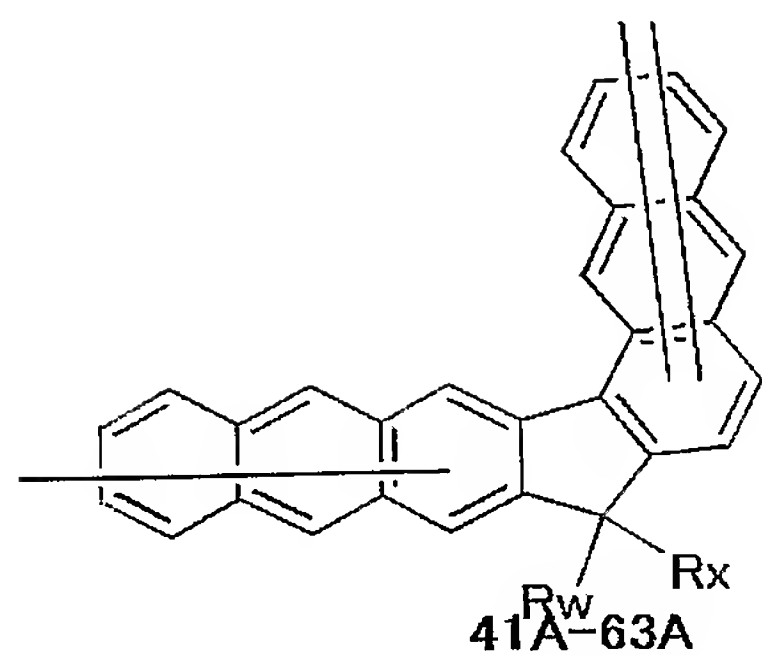
41A-52B



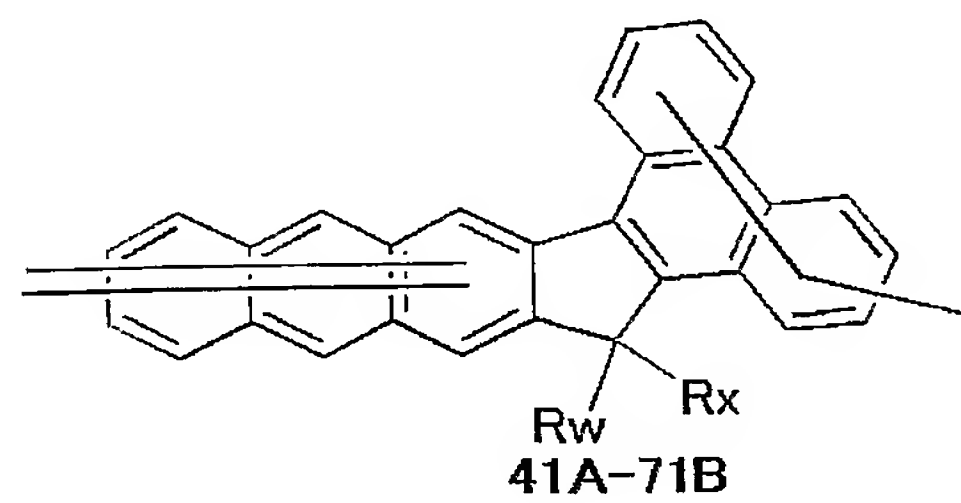
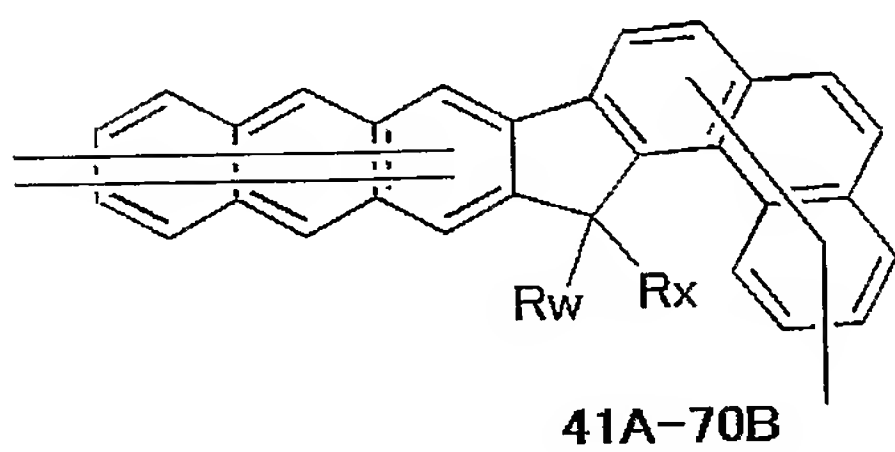
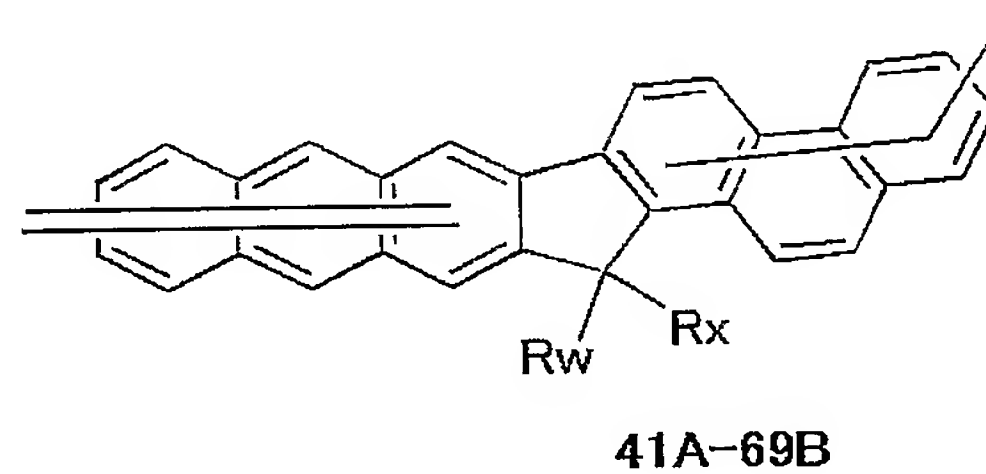
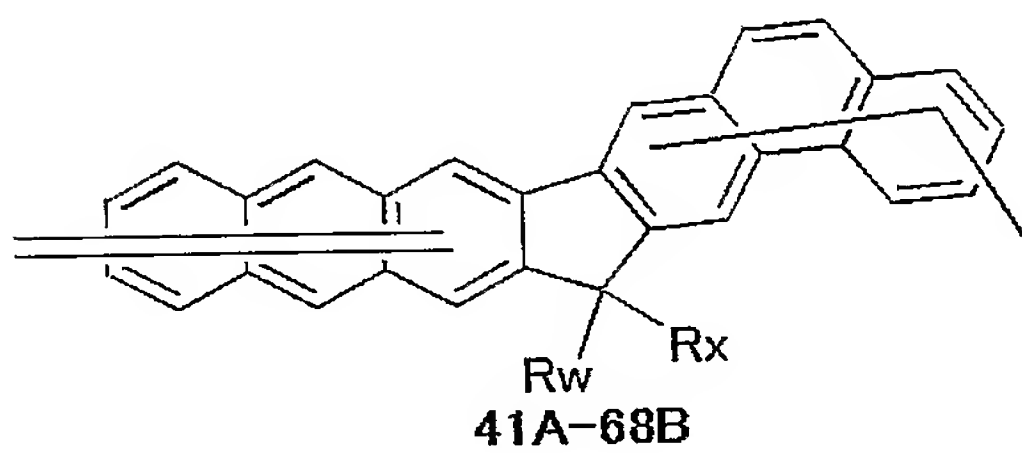
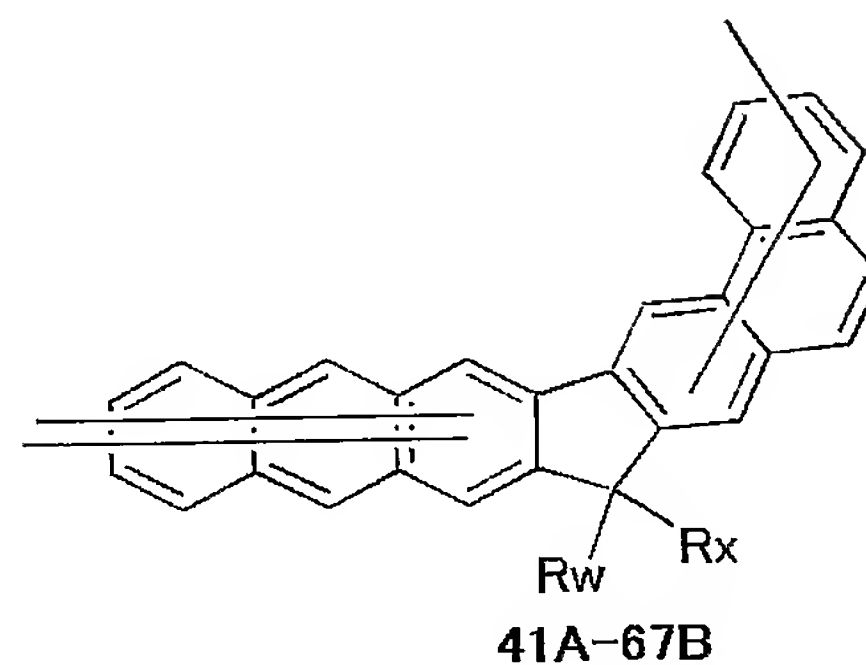
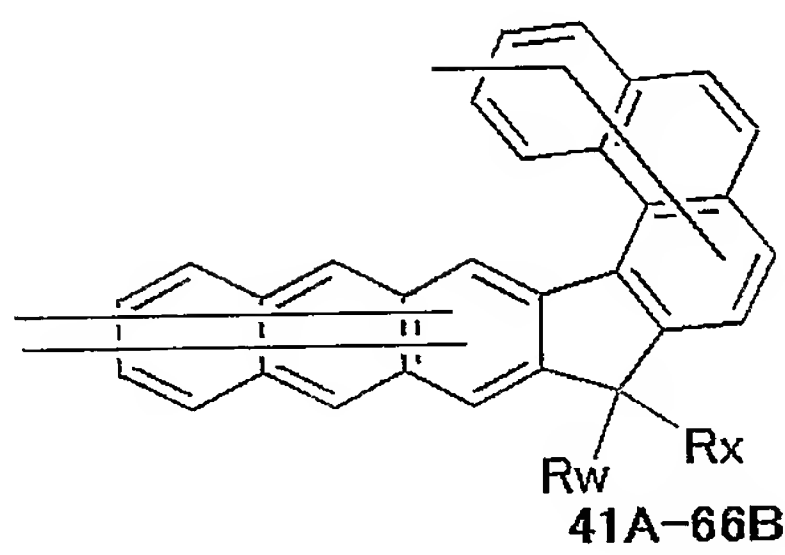
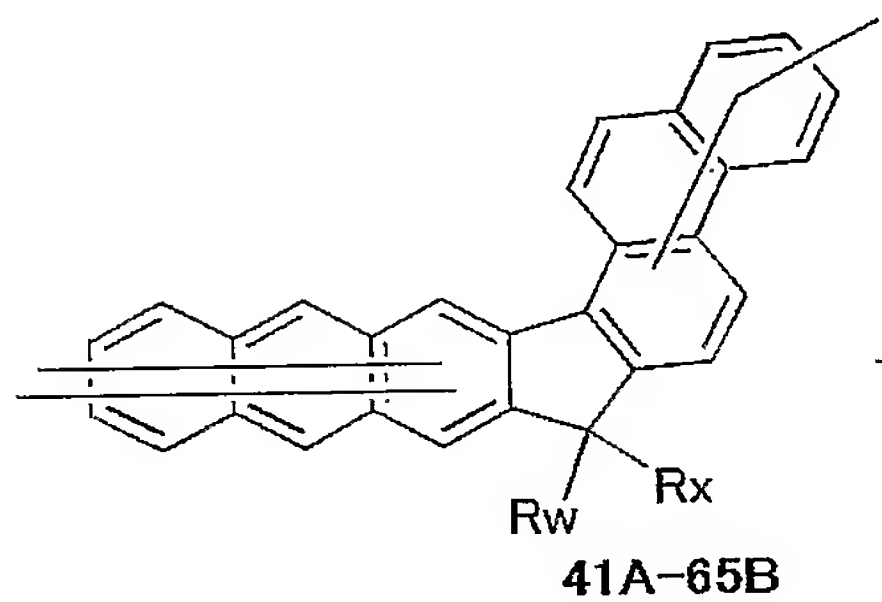
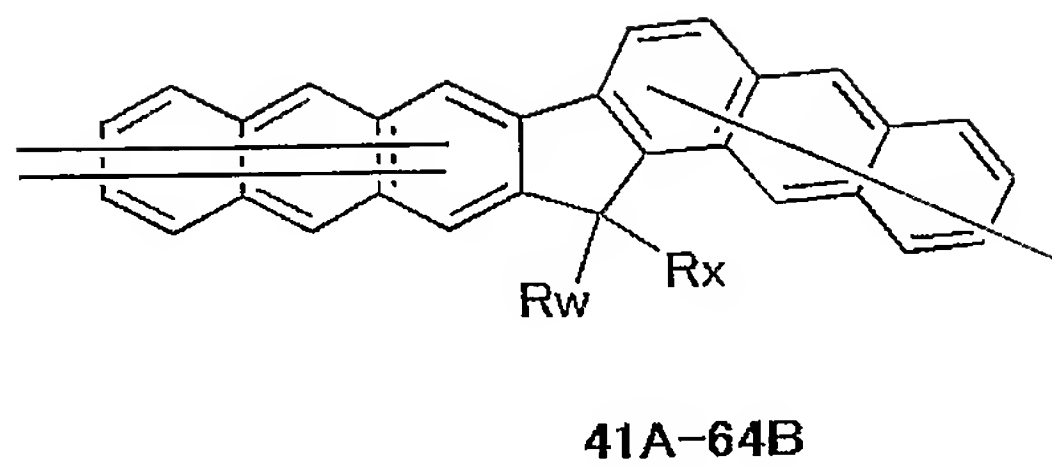
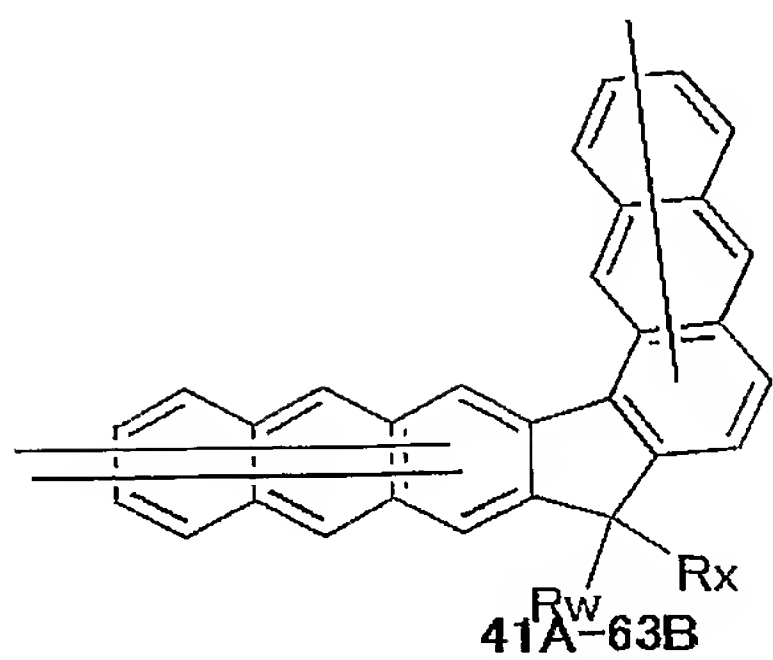
【 0 1 4 4 】



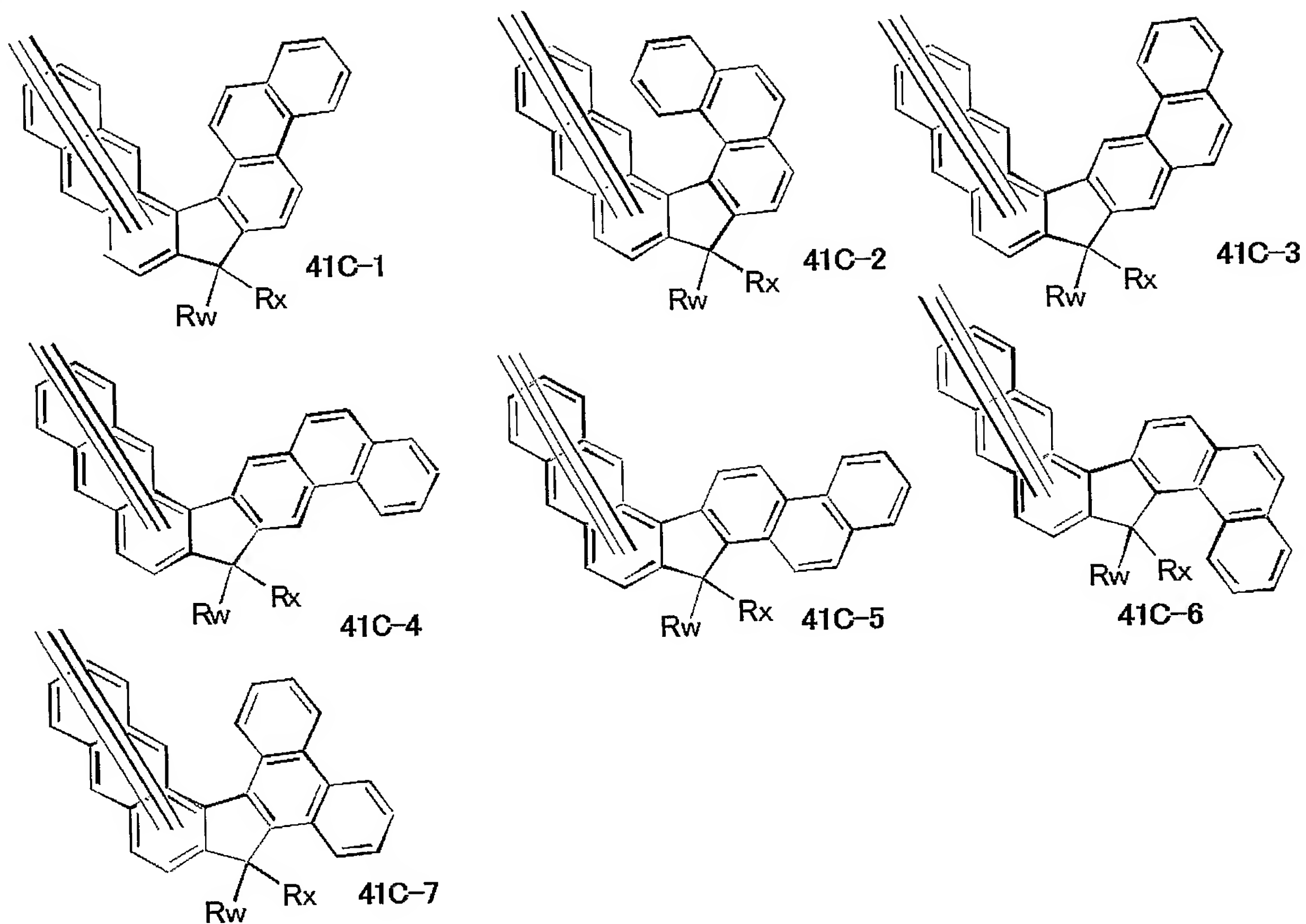
【 0 1 4 5 】



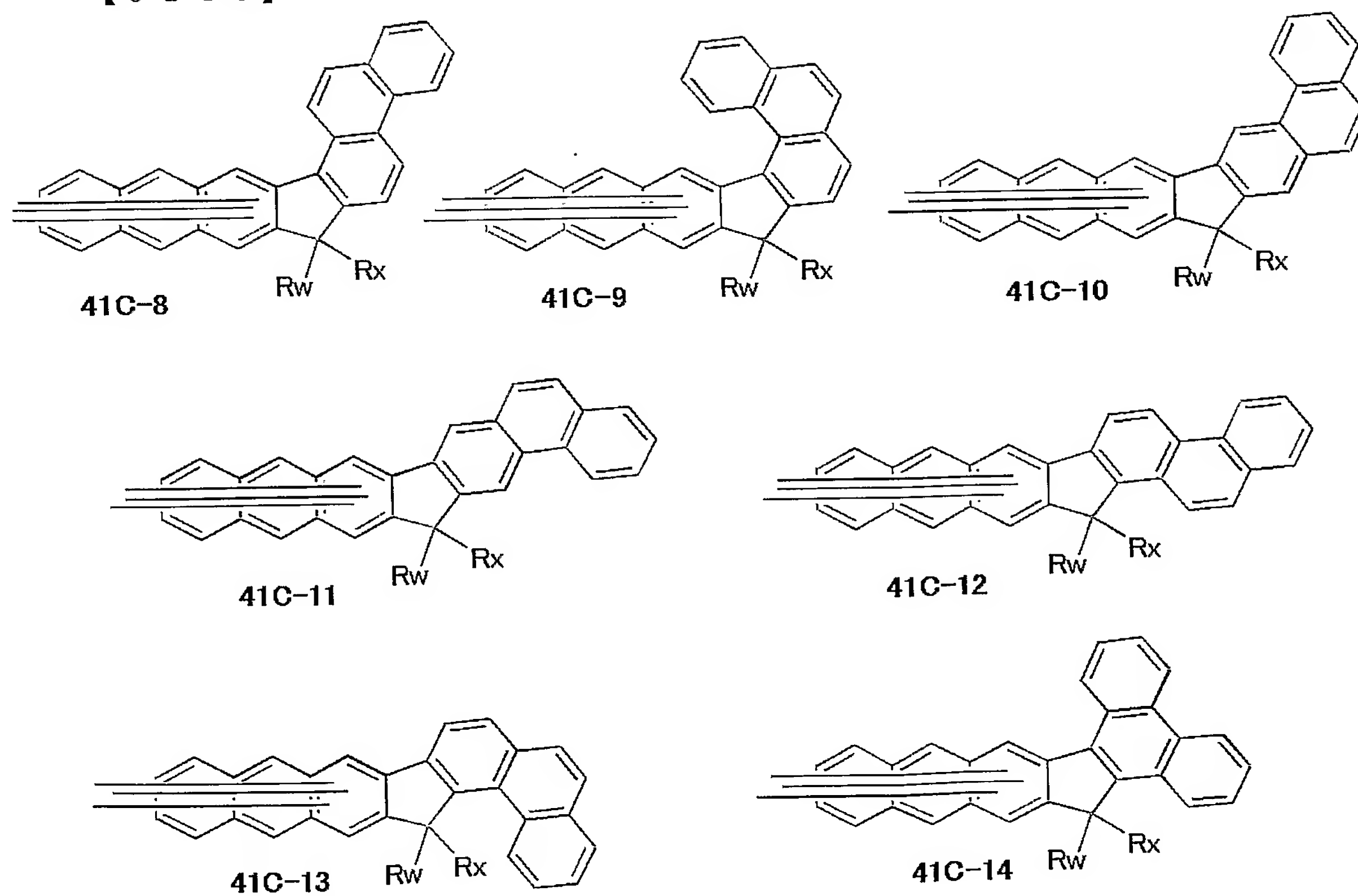
【0146】



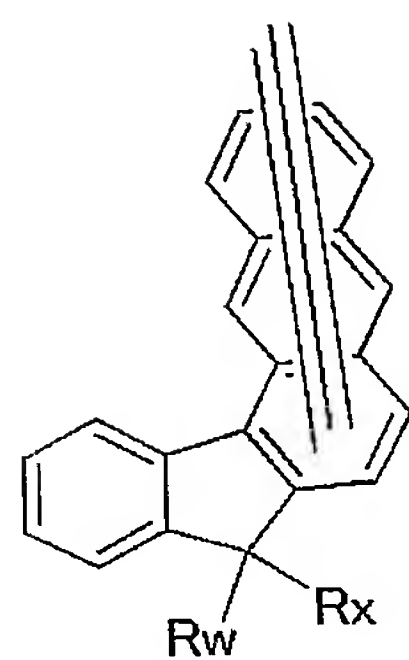
【0147】



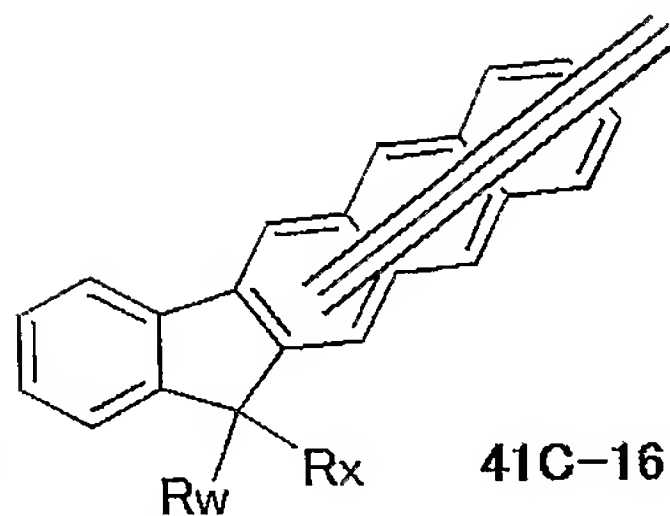
【 0 1 4 8 】



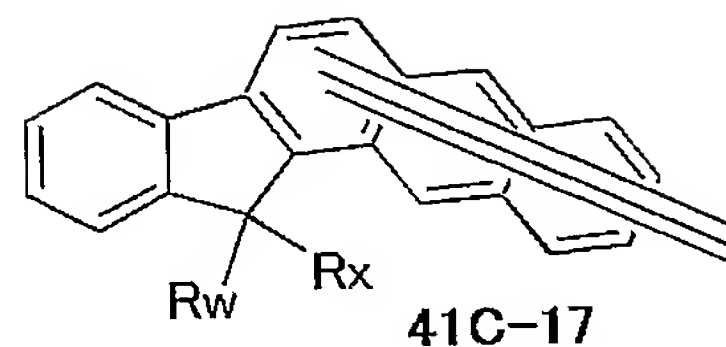
【 0 1 4 9 】



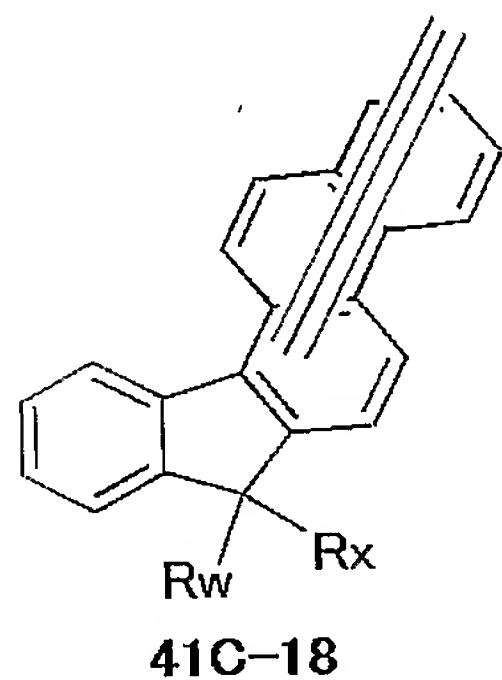
41C-15



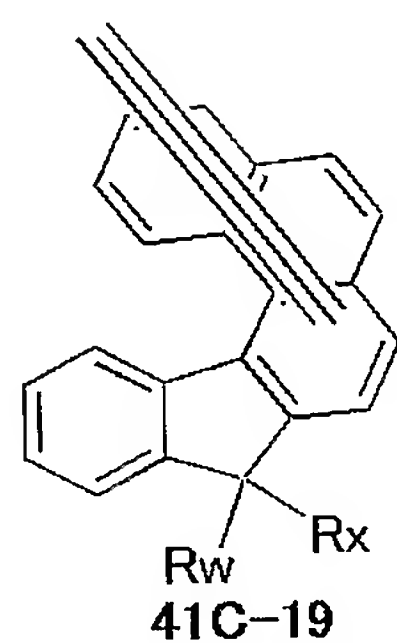
41C-16



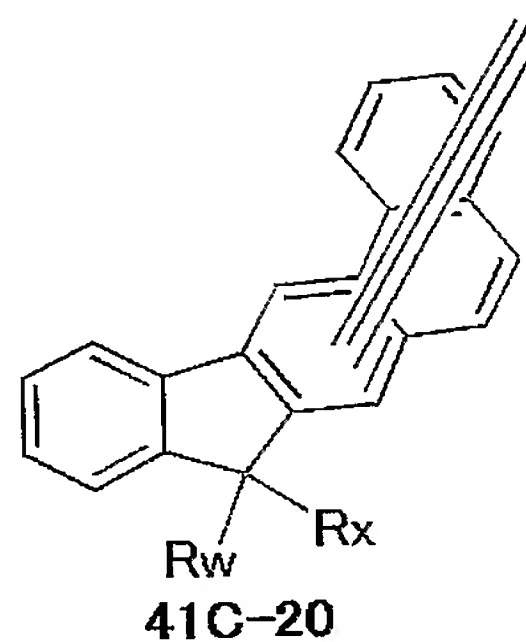
41C-17



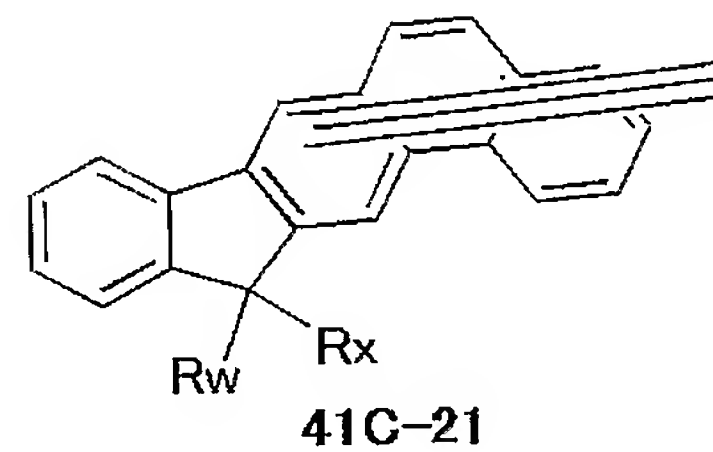
41C-18



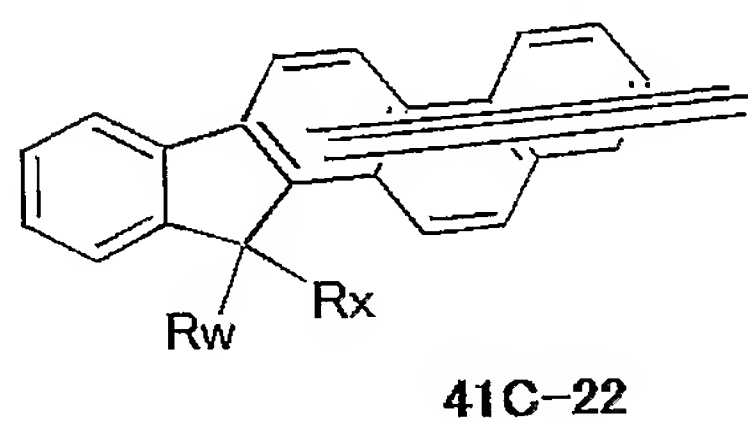
41C-19



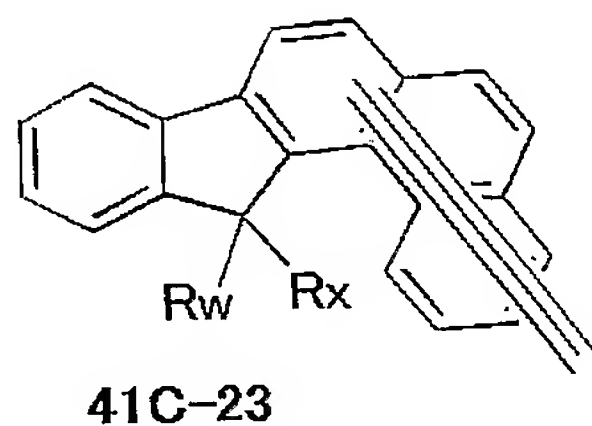
41C-20



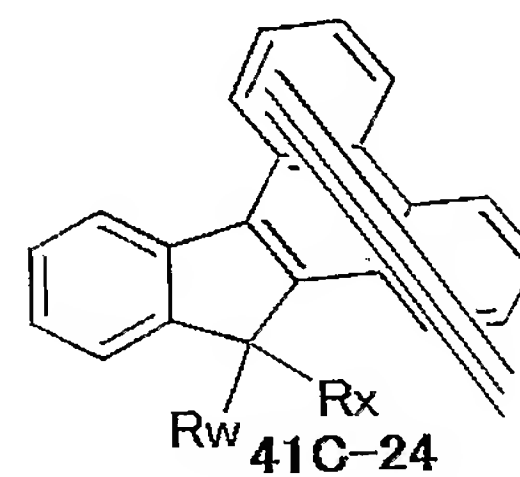
41C-21



41C-22

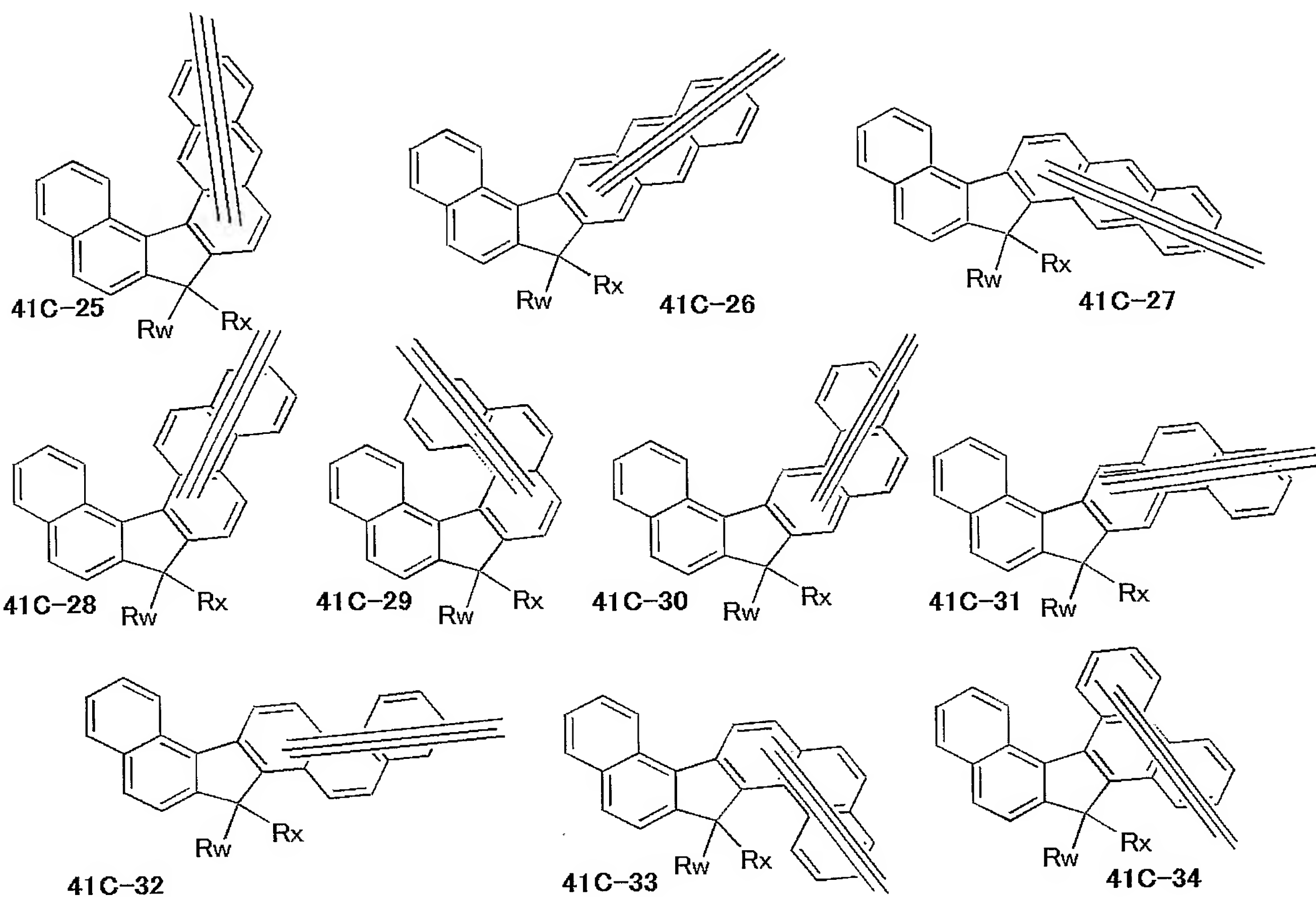


41C-23

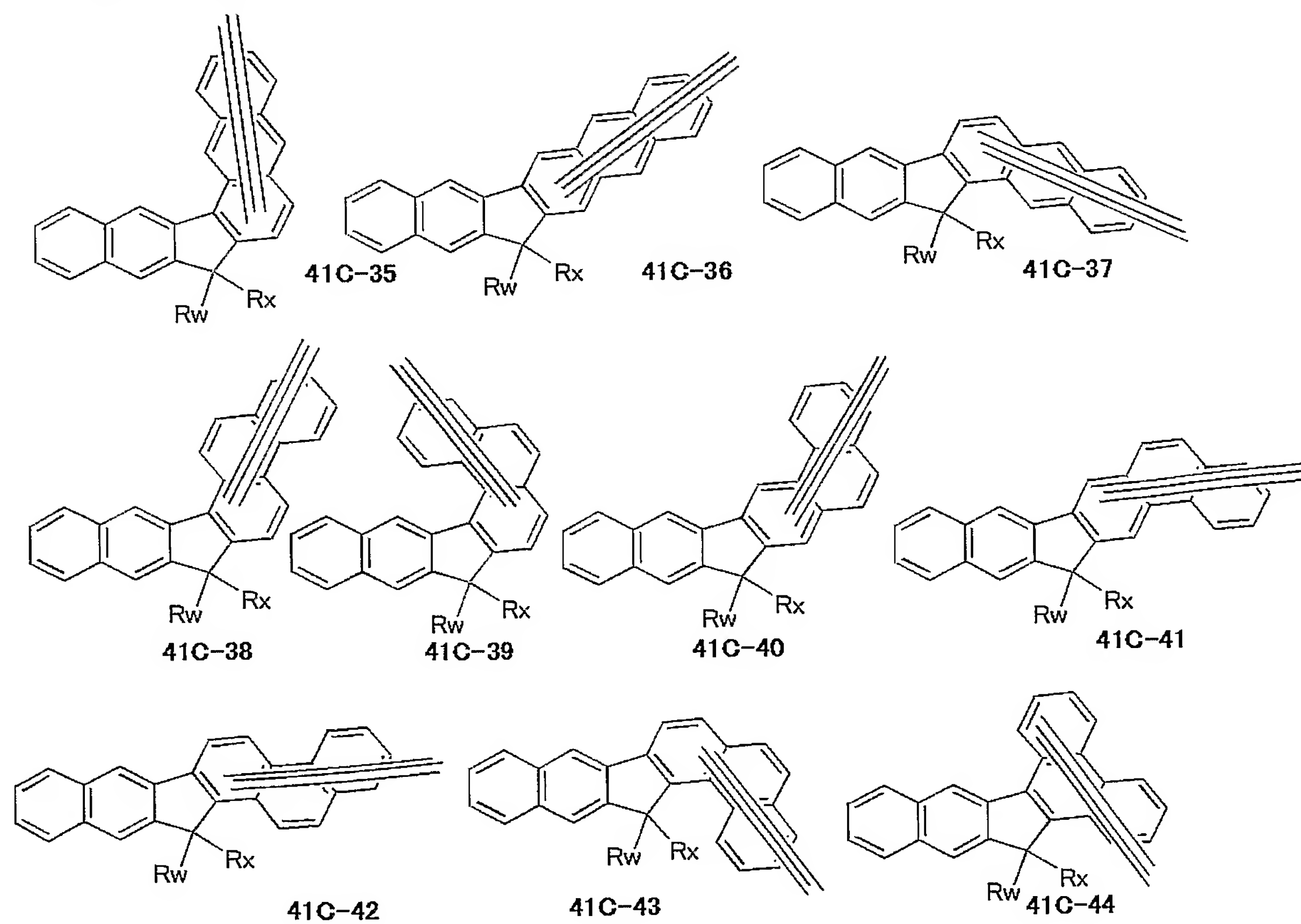


41C-24

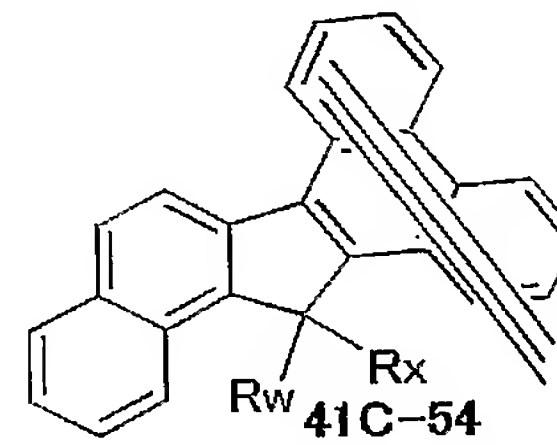
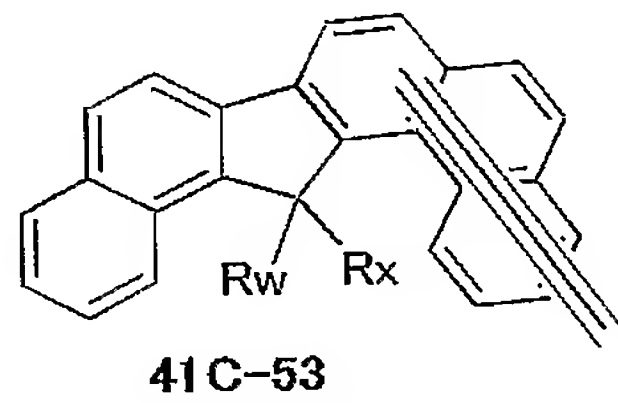
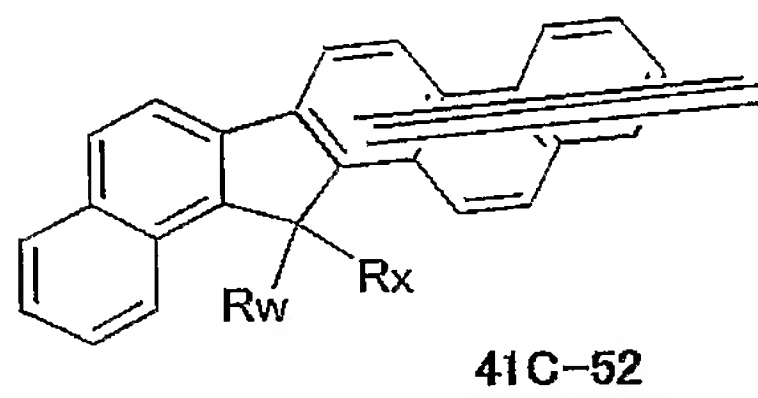
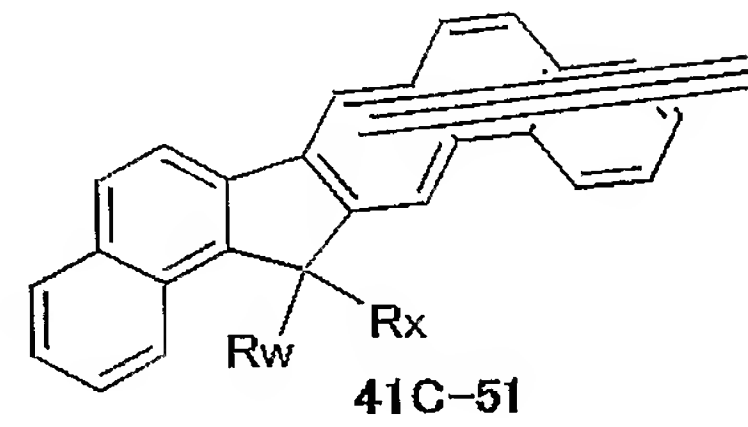
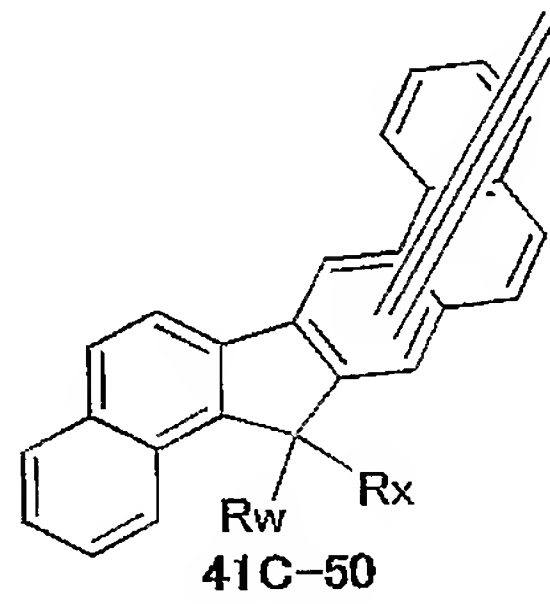
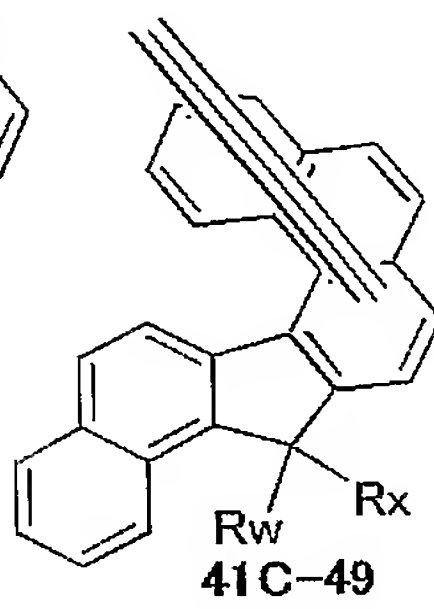
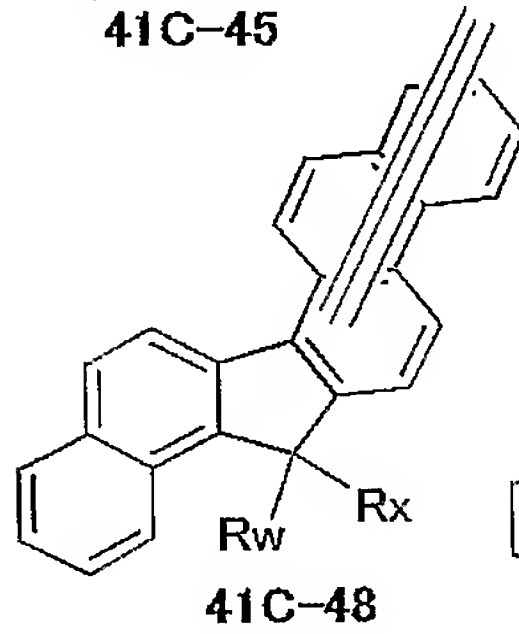
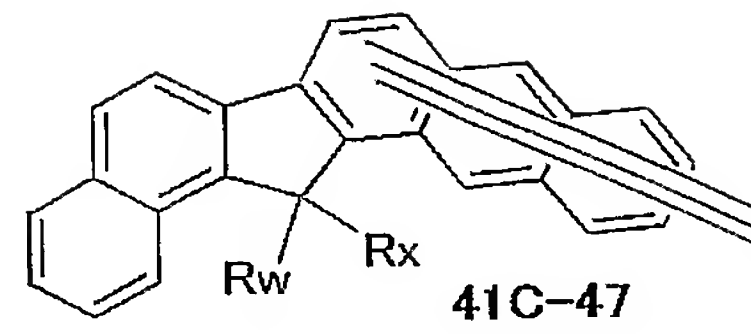
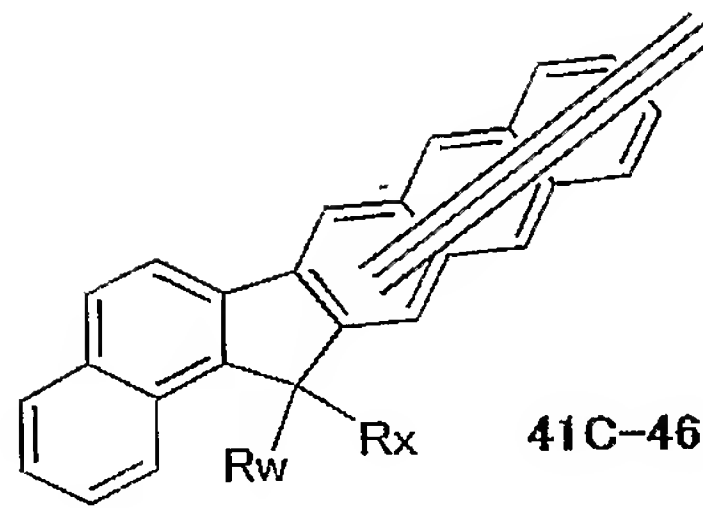
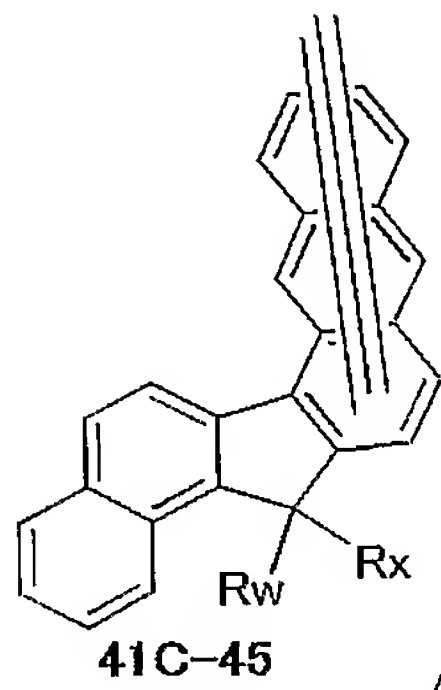
【0150】



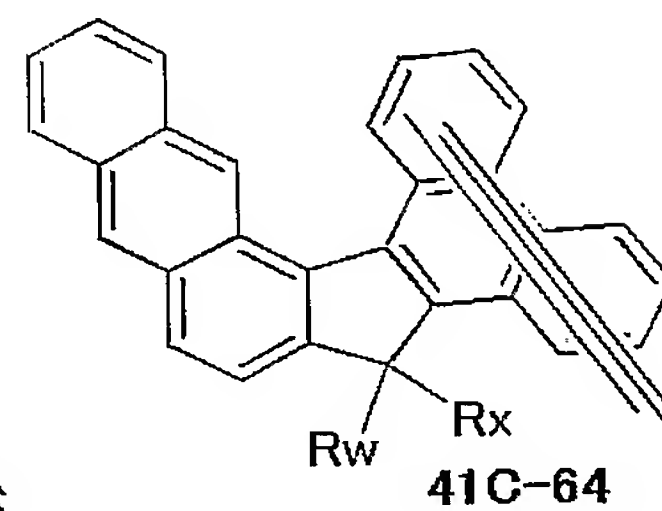
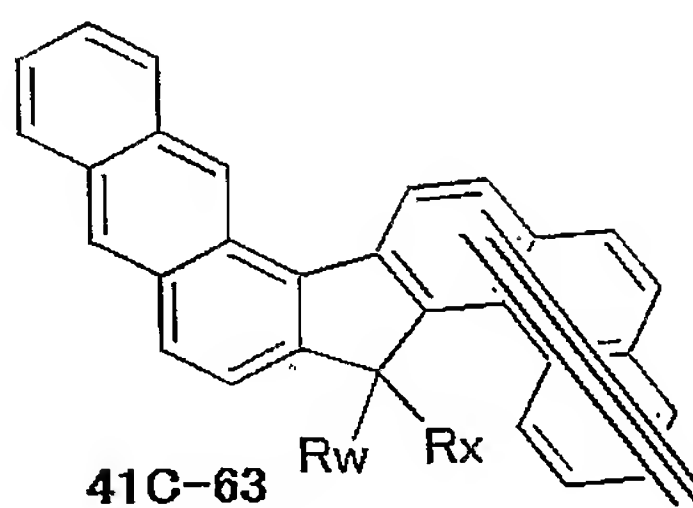
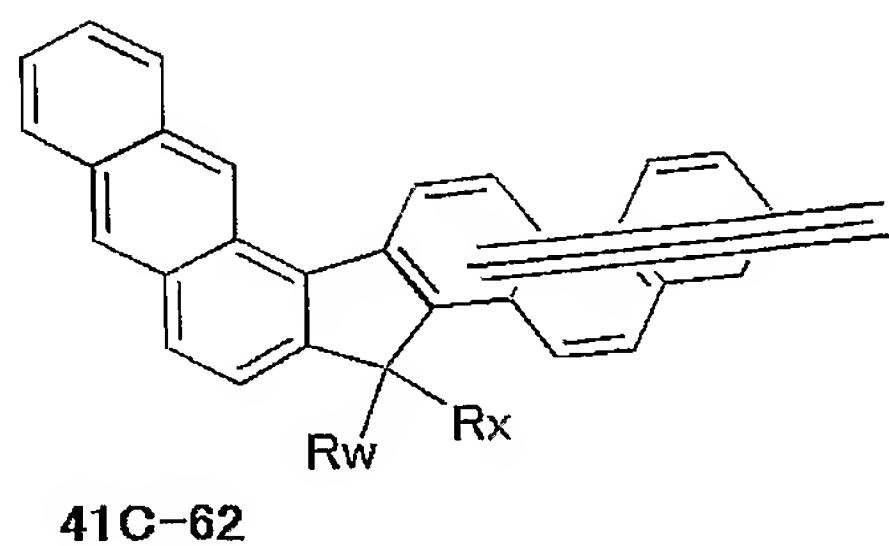
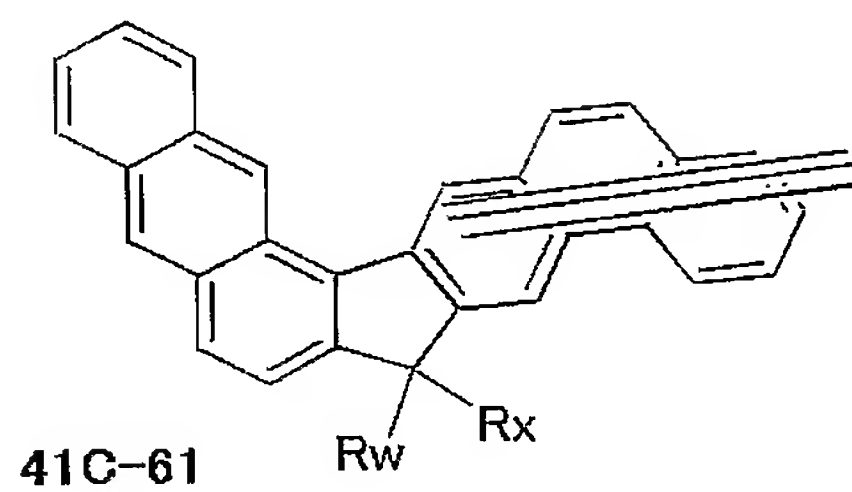
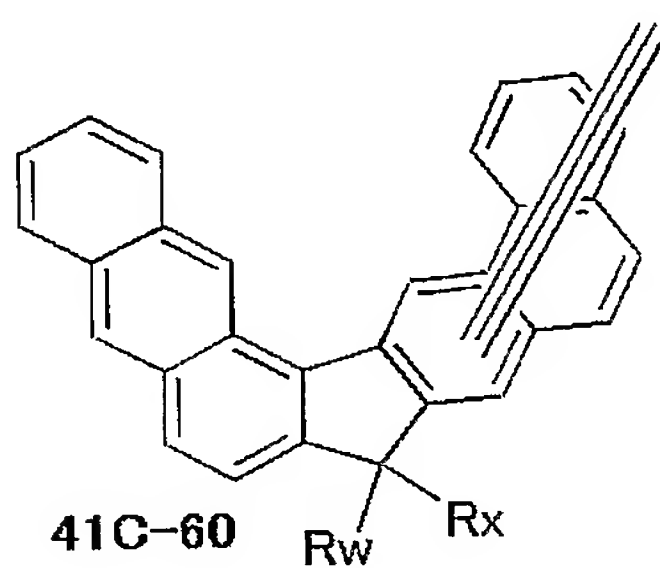
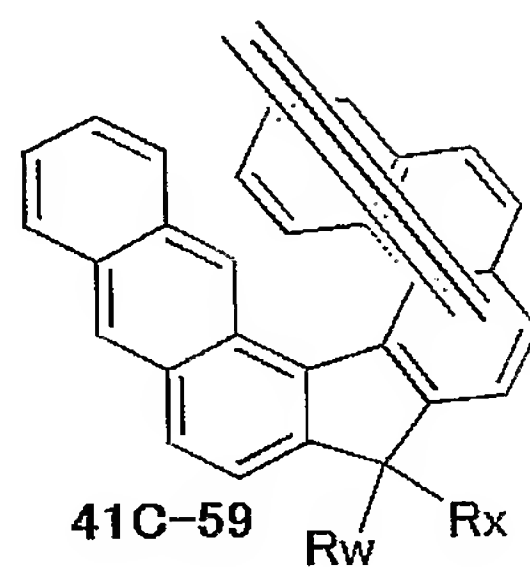
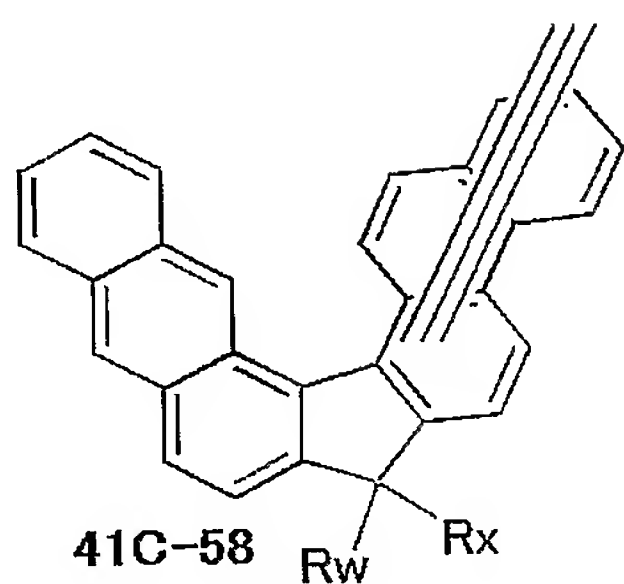
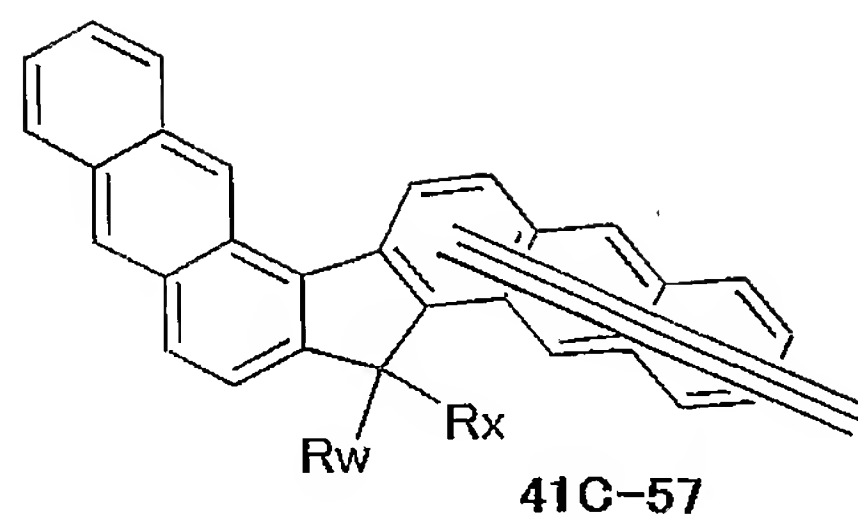
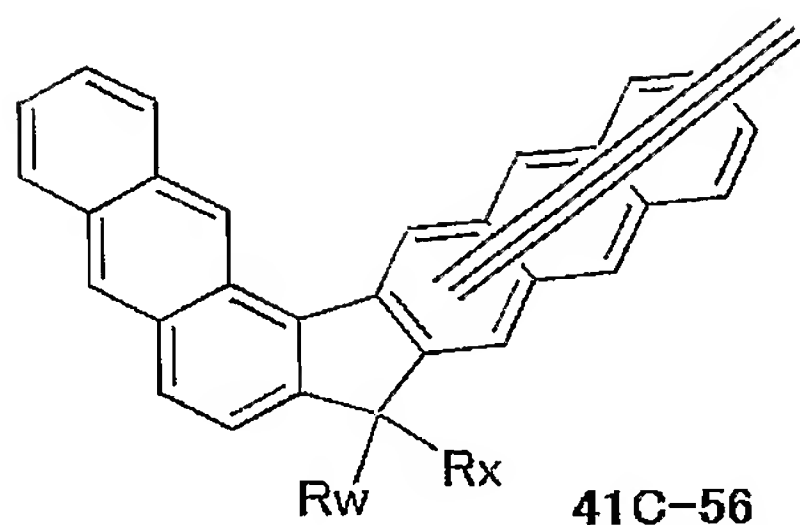
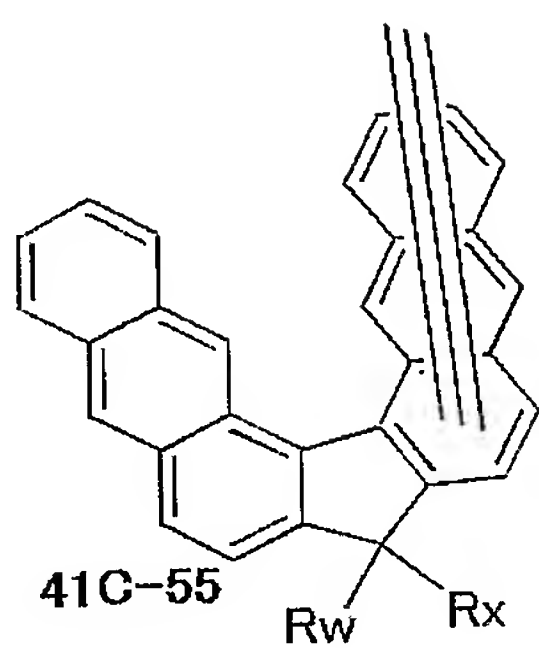
【0151】



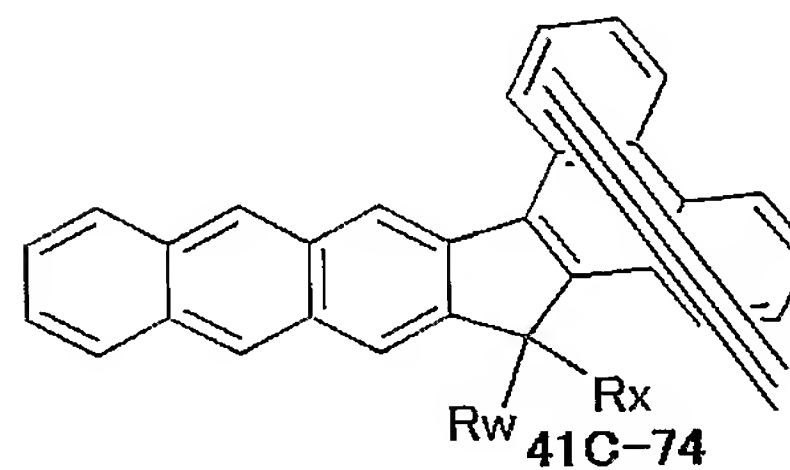
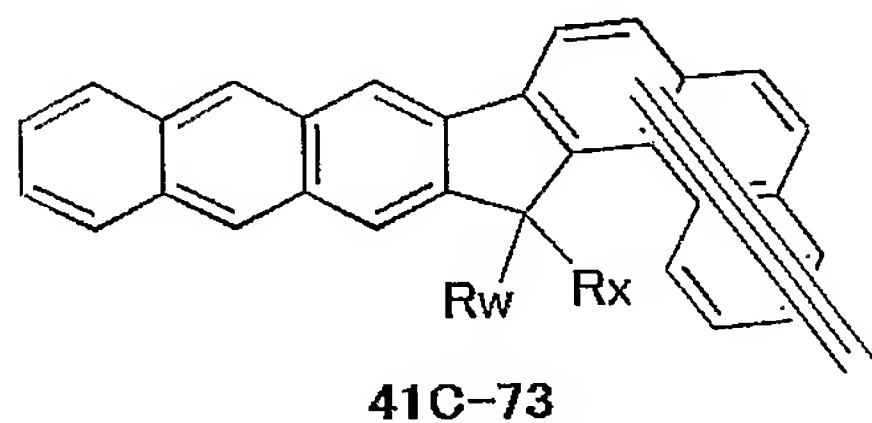
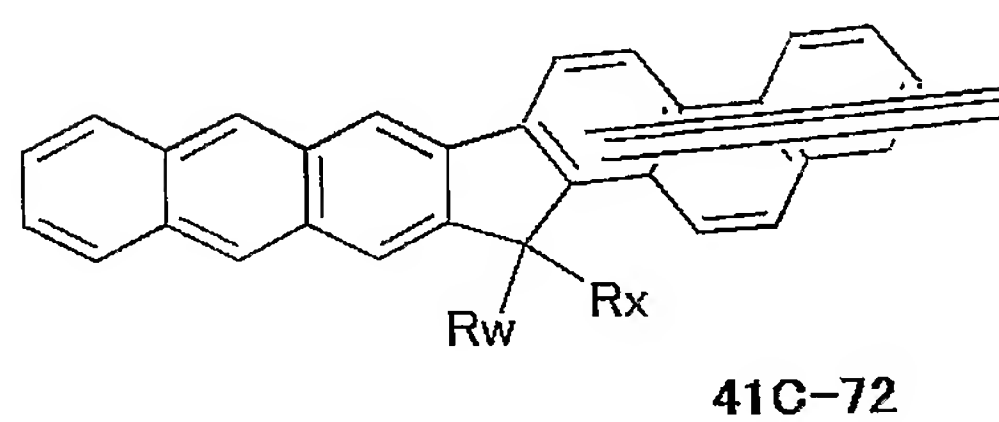
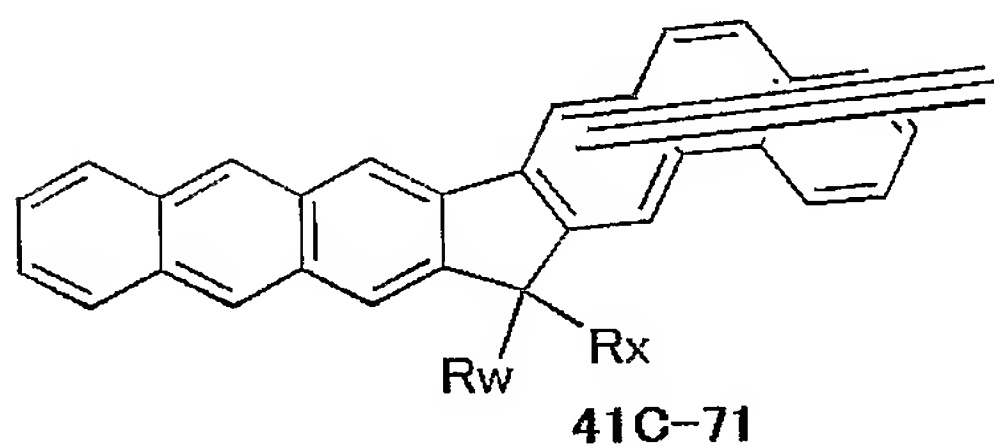
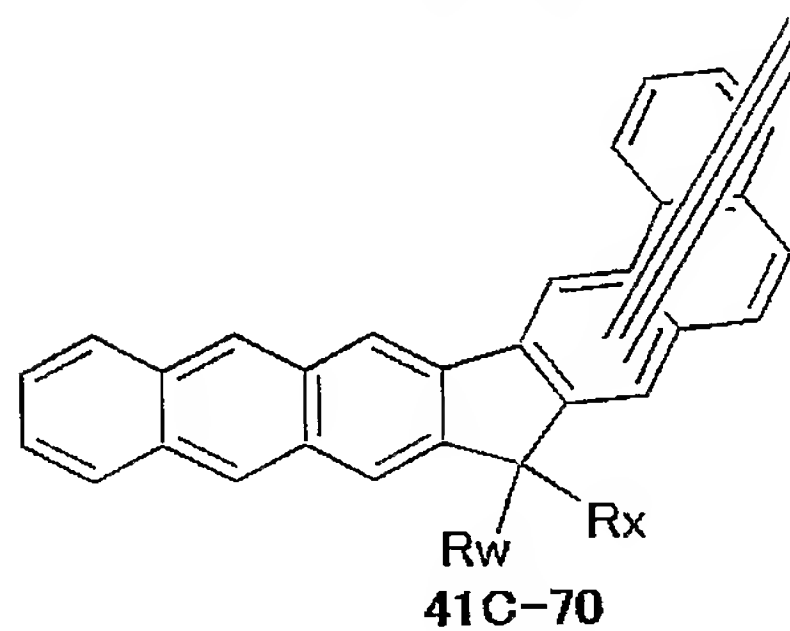
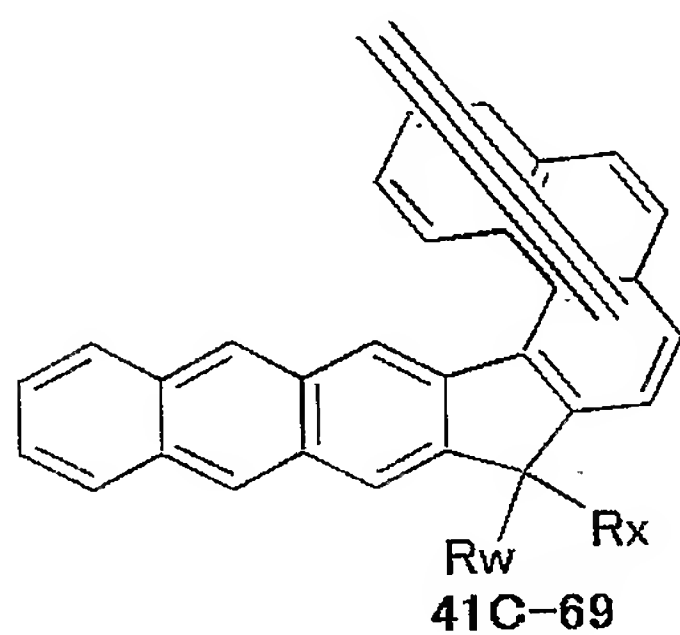
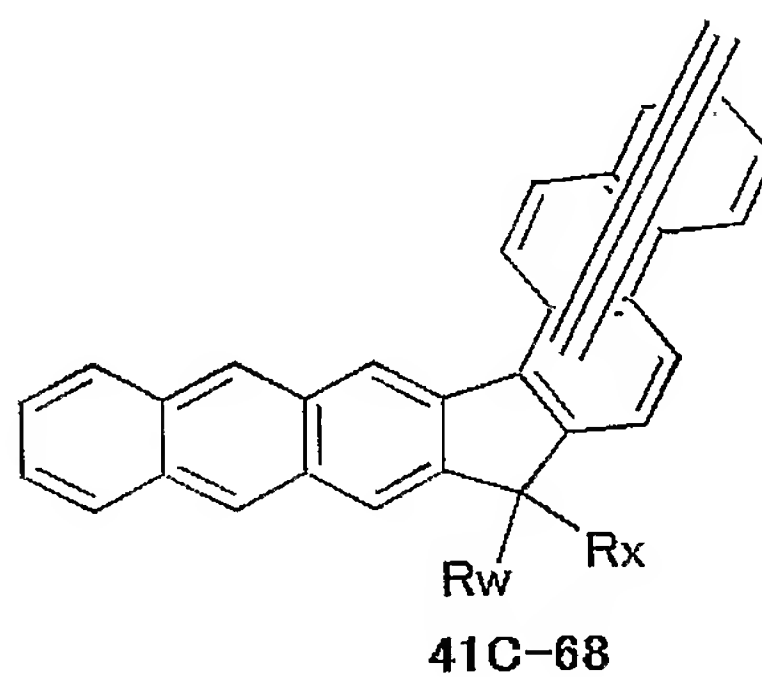
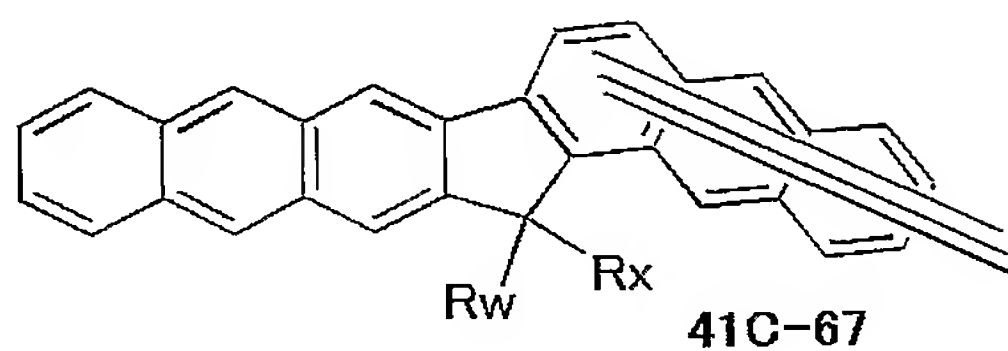
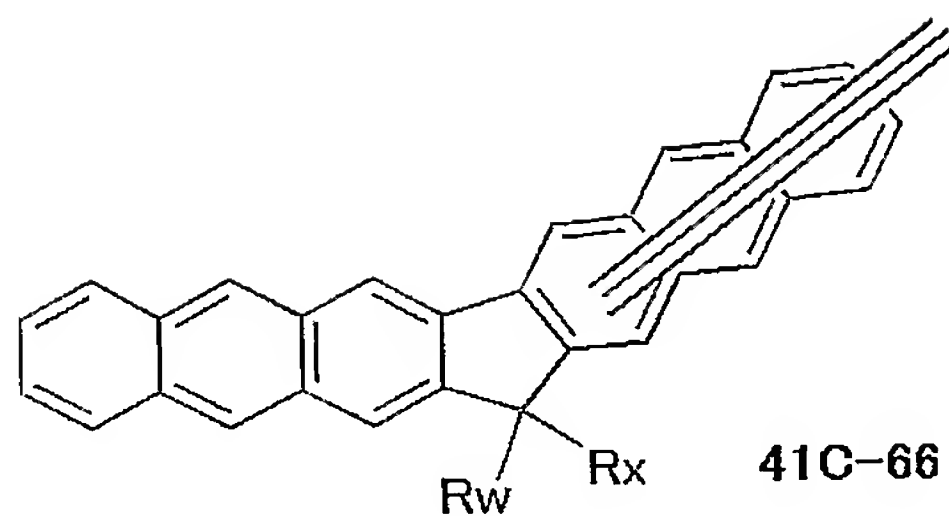
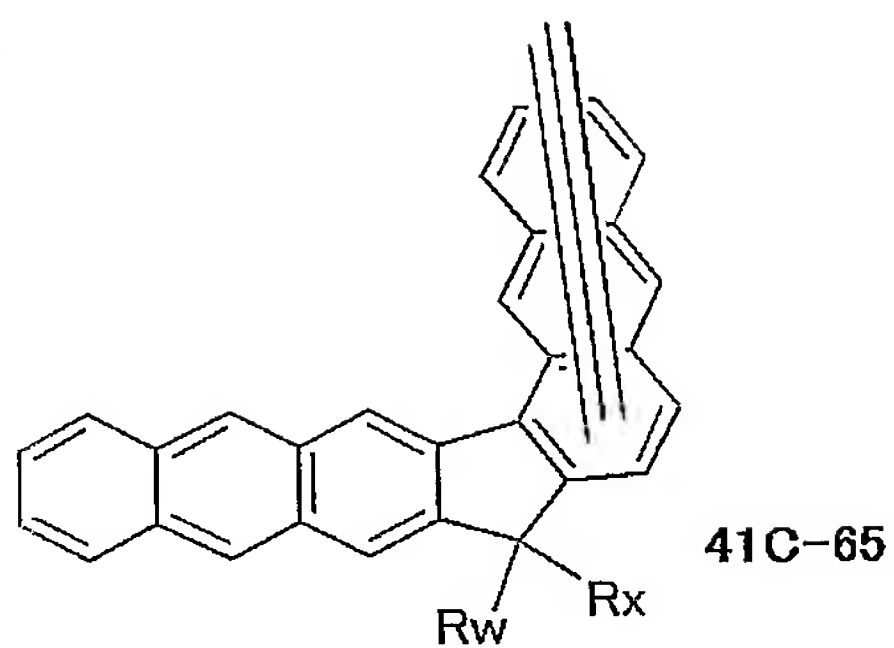
【0152】



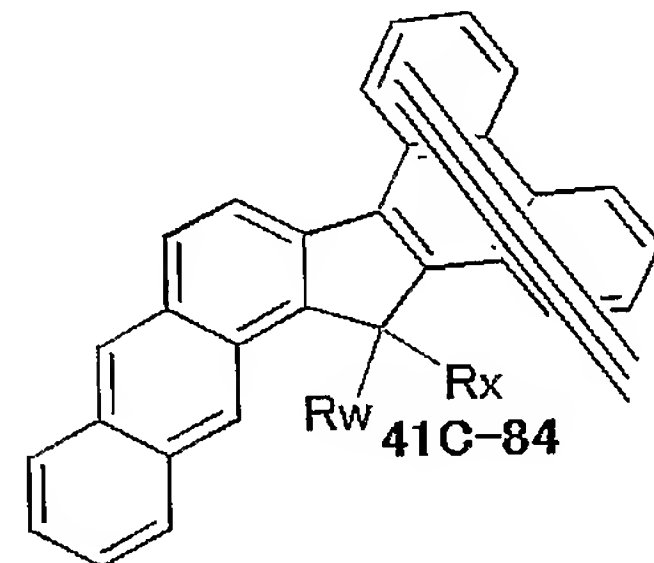
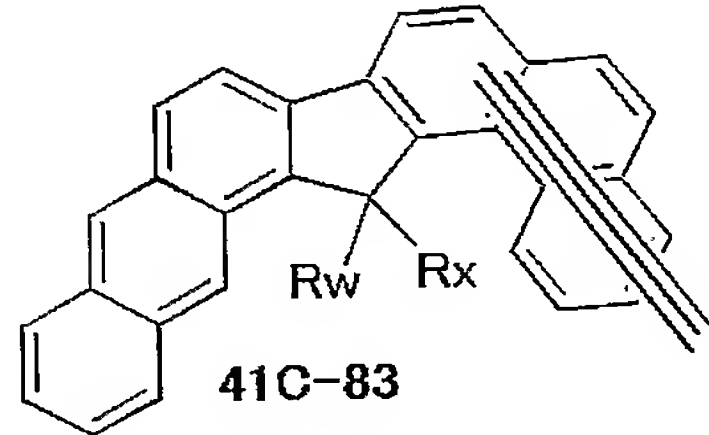
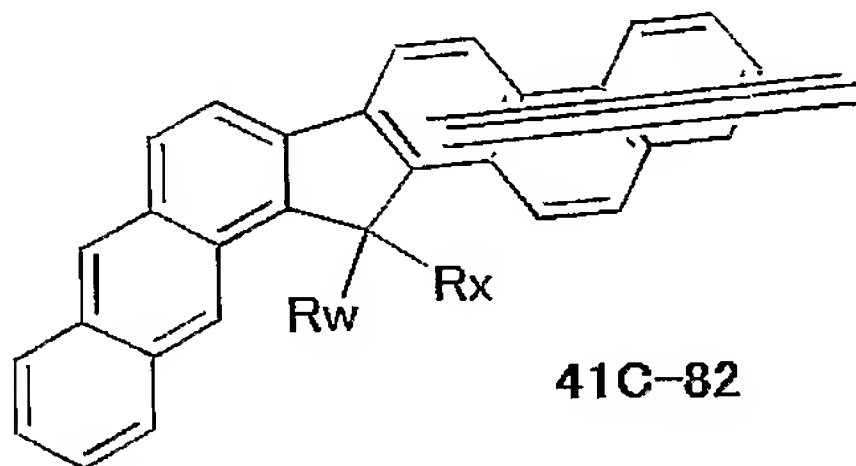
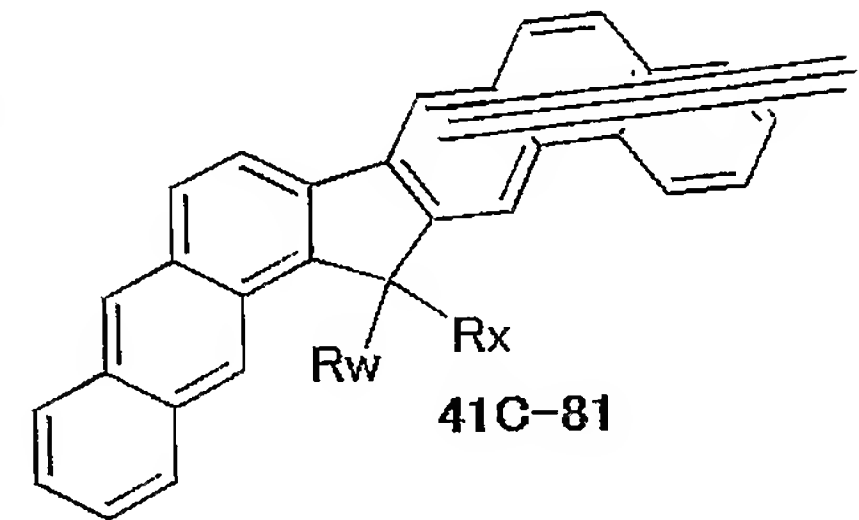
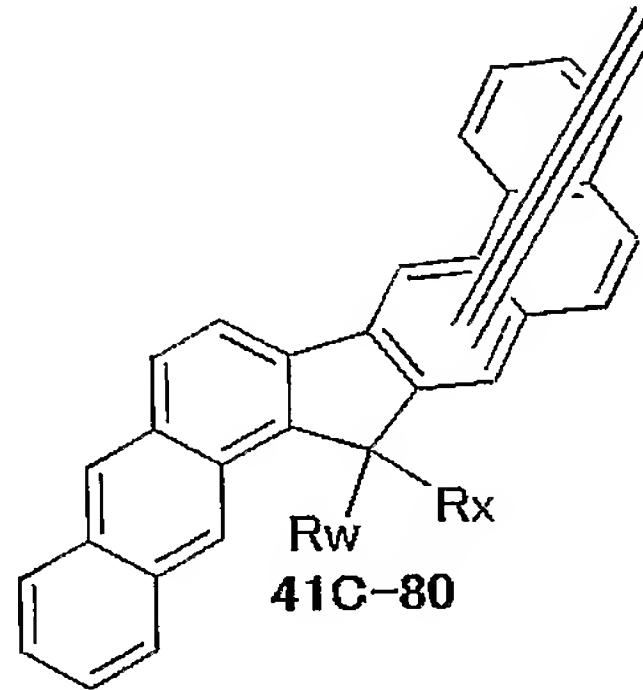
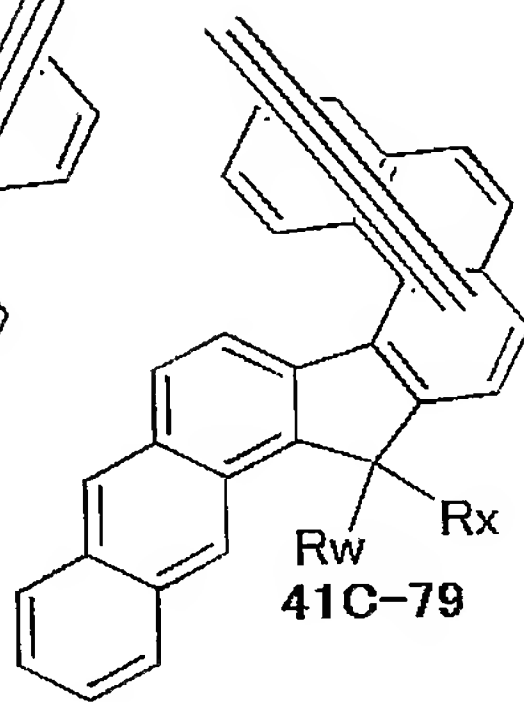
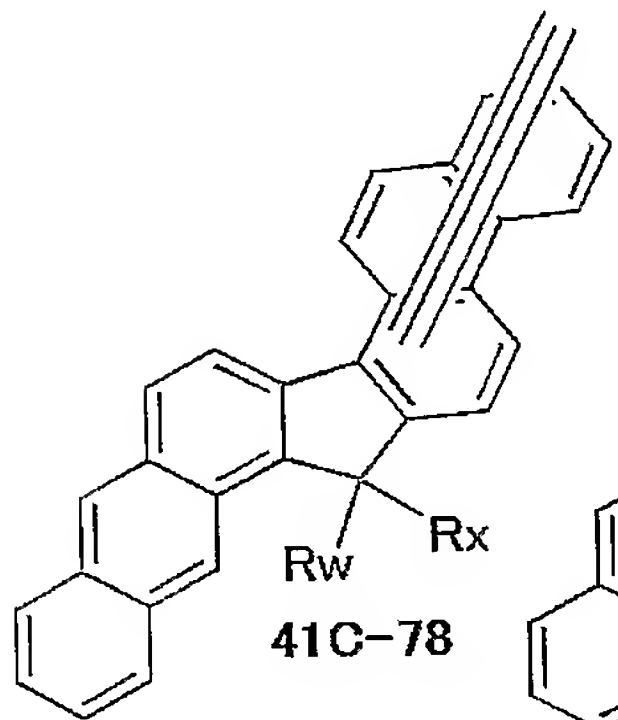
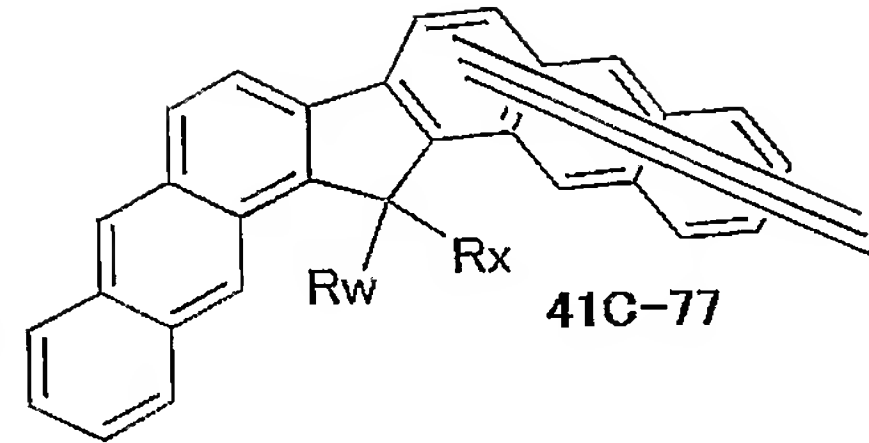
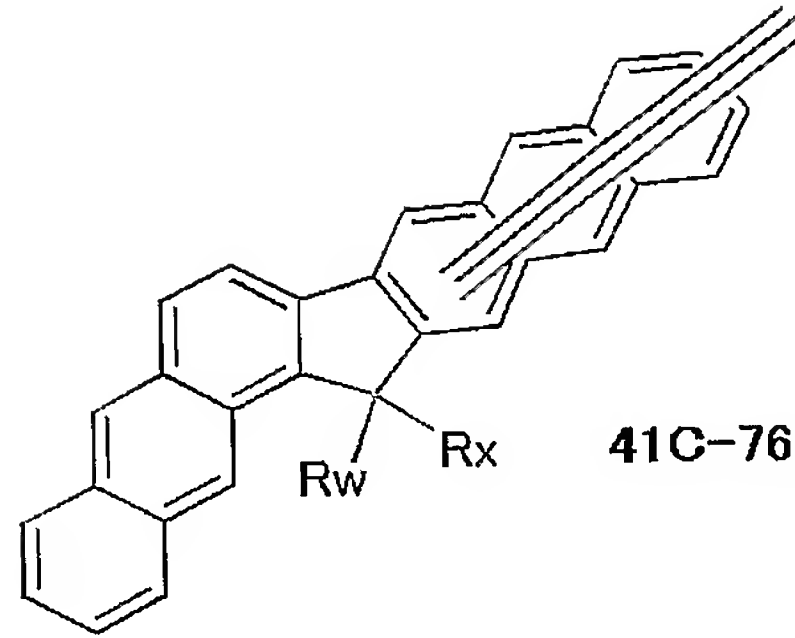
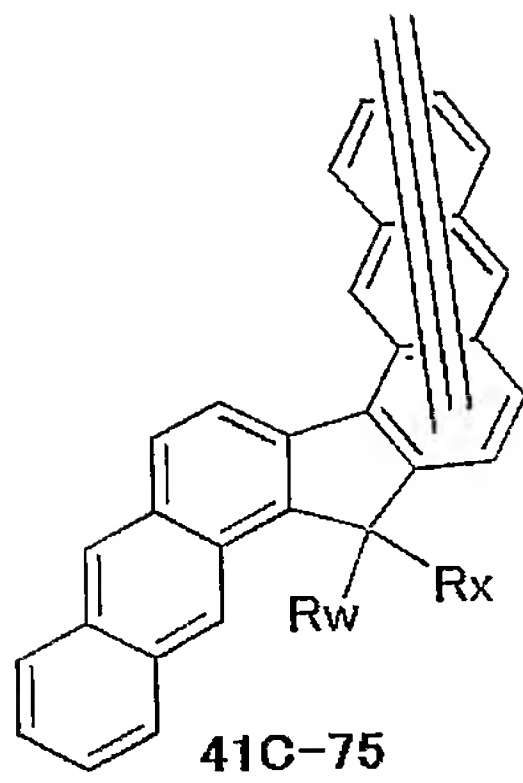
【0153】



【0154】



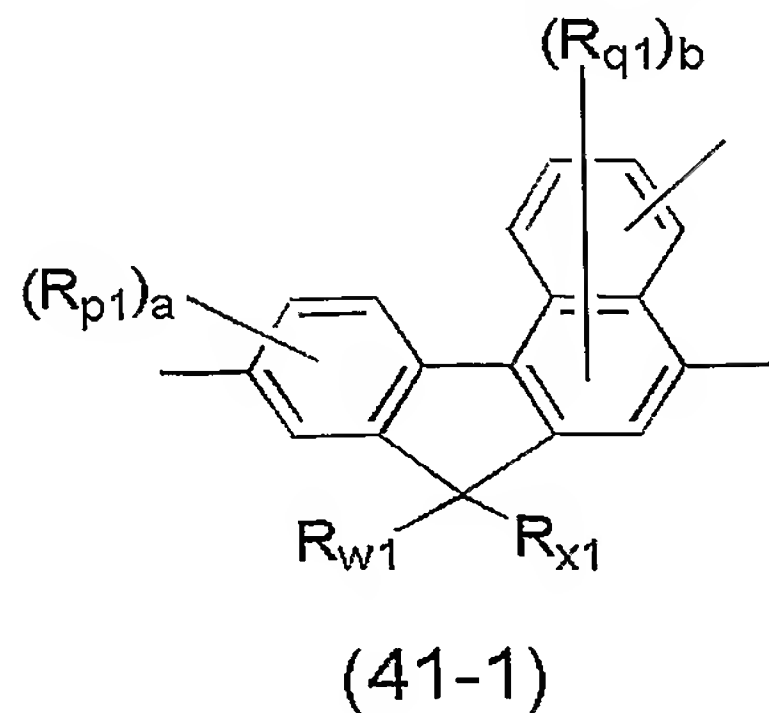
【0155】



[式中、 R_w および R_x は前記と同じ意味を表す。]

【0156】

分岐構造として、下記式(41-1)である場合がさらに好ましい。



[式中、 R_{p1} 、 R_{q1} 、 R_{w1} 、 R_{x1} 、 a および b は前記と同様の意味を表す。]

【0157】

分岐構造の割合としては、前記式(1)で示される繰り返し単位に対して、0.1モル

%以上の場合が好ましく、さらに好ましくは0.1~10モル%の範囲である場合がより好ましい。

【0158】

また、本発明の高分子化合物の末端基は、重合活性基がそのまま残っていると、素子にしたときの発光特性や寿命が低下する可能性があるので、安定な基で保護されていてよい。主鎖の共役構造と連続した共役結合を有しているものが好ましく、例えば、炭素—炭素結合を介してアリール基または複素環基と結合している構造が例示される。具体的には、特開平9-45478号公報の化10に記載の置換基等が例示される。

【0159】

また、本発明の高分子化合物の末端基は、重合活性基がそのまま残っていると、素子にしたときの発光特性や寿命が低下する可能性があるので、安定な基で保護されていてよい。主鎖の共役構造と連続した共役結合を有しているものが好ましく、例えば、炭素—炭素結合を介してアリール基または複素環基と結合している構造が例示される。具体的には、特開平9-45478号公報の化10に記載の置換基等が例示される。

【0160】

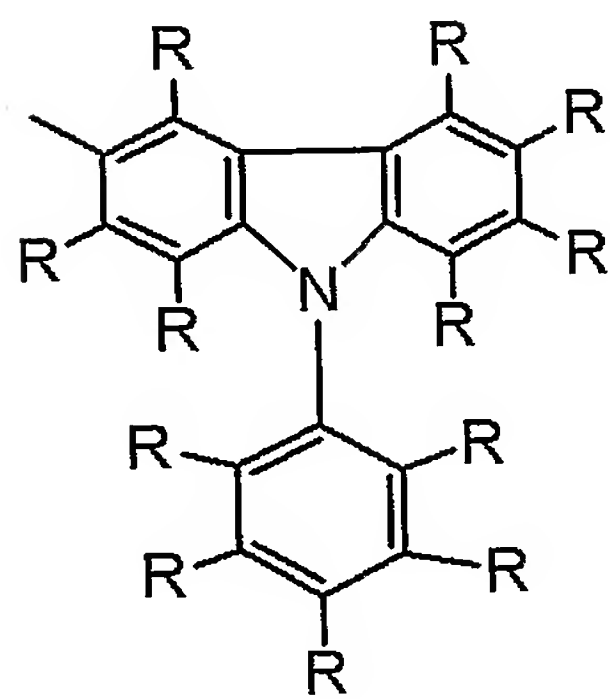
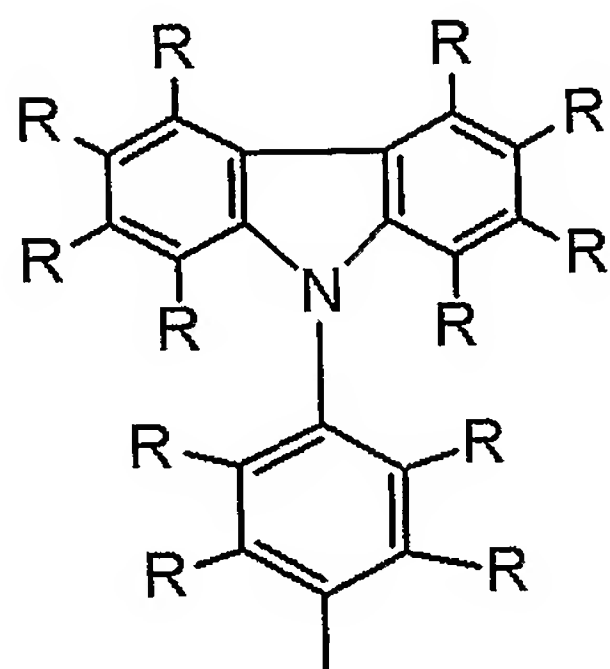
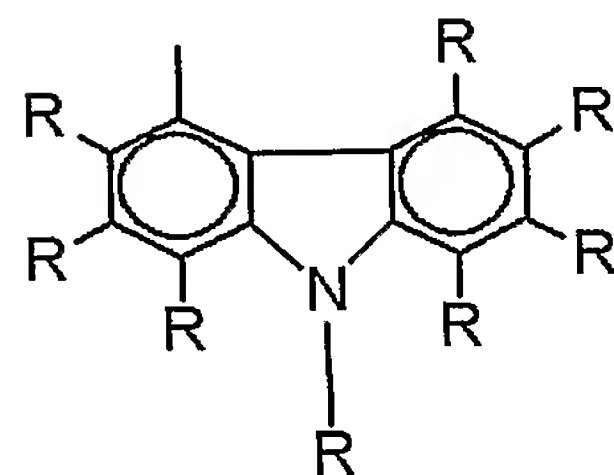
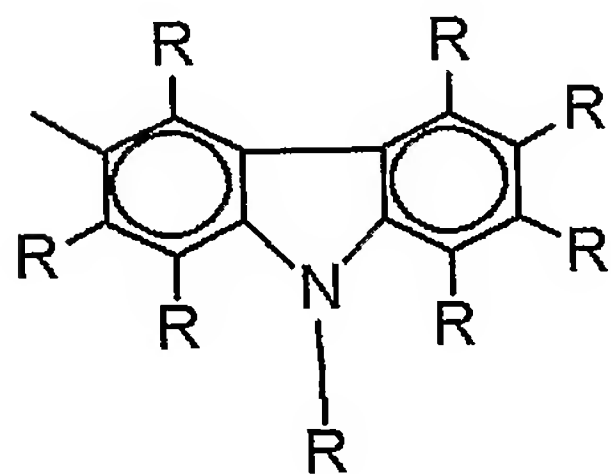
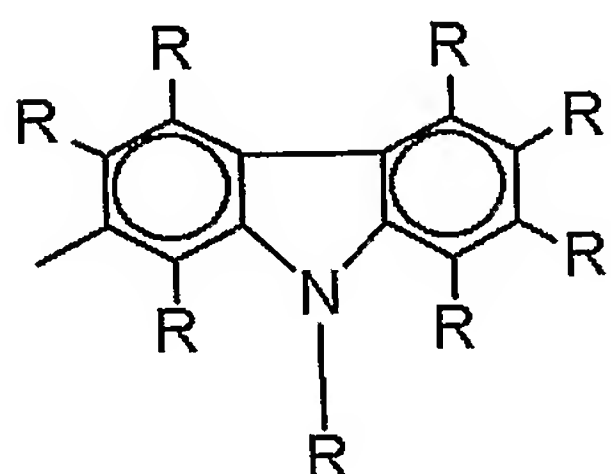
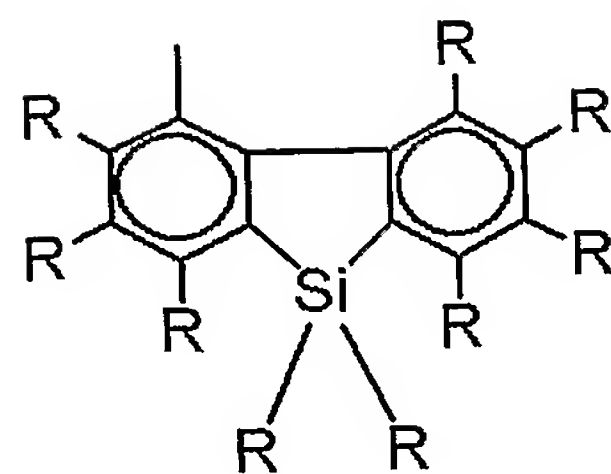
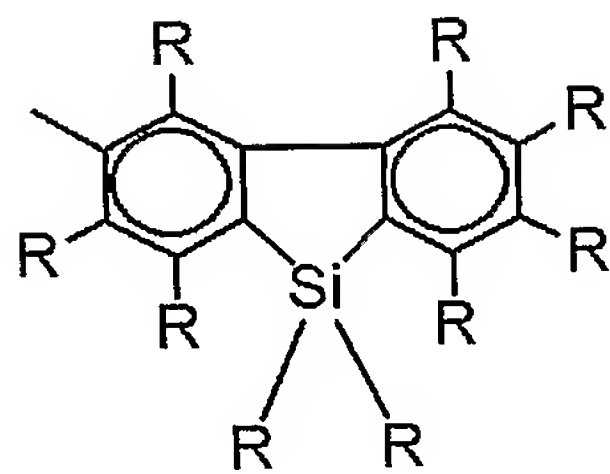
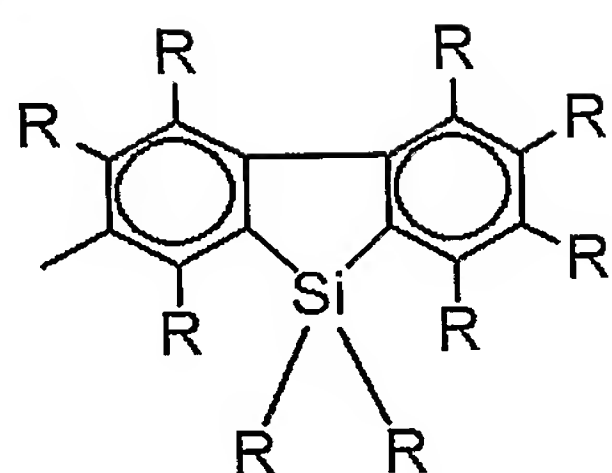
本発明の高分子化合物においてはその分子鎖末端の少なくとも一方が、1価の複素環基、1価の芳香族アミン基、複素環配位金属錯体から誘導される1価の基または式量90以上のアリール基から選ばれる芳香族末端基を有することが好ましい。この芳香族末端基は1種類でも2種類以上であってもよい。芳香族末端基以外の末端基は、蛍光特性や素子特性の観点から、全末端の30%以下であることが好ましく、20%以下であることがより好ましく、10%以下であることがさらに好ましく、実質的に存在しないことがより好ましい。ここで、分子鎖末端とは、本発明の製造方法により高分子化合物の末端に存在する芳香族末端基、重合に用いた単量体の脱離基であって重合時に脱離しないで高分子化合物の末端に存在する脱離基、高分子化合物の末端に存在する単量体において重合体の脱離基が外れたものの芳香族末端基が結合しないでかわりに結合したプロトンと言う。これらの分子鎖末端のうち、重合に用いた単量体の脱離基であって重合時に脱離しないで高分子化合物の末端に存在する脱離基、例えば、原料としてハロゲン原子を有する単量体を用いて本発明の高分子化合物を製造する場合等には、ハロゲンが高分子化合物末端に残っていると蛍光特性等が低下する傾向があるため、末端には単量体の脱離基が実質的に残っていないことが好ましい。

【0161】

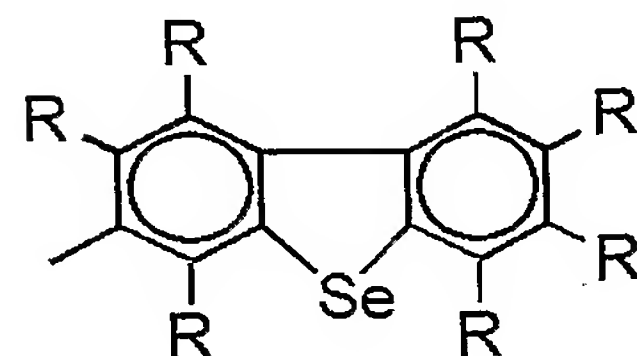
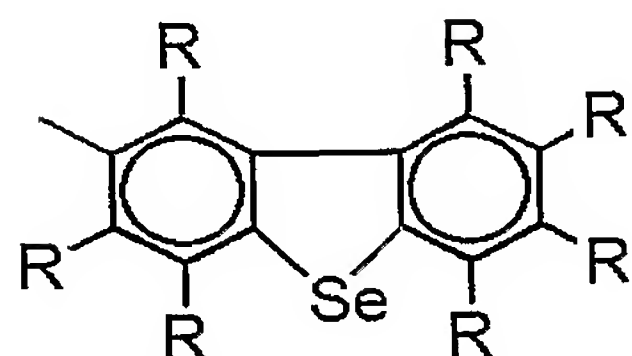
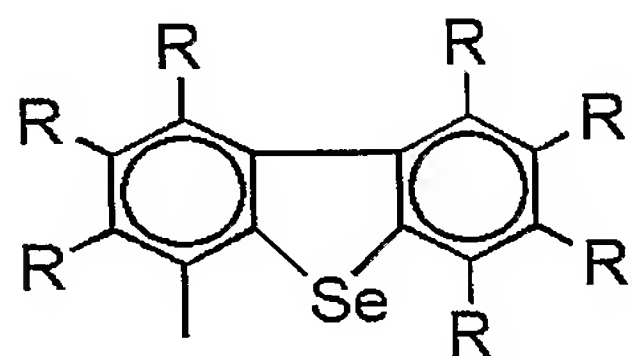
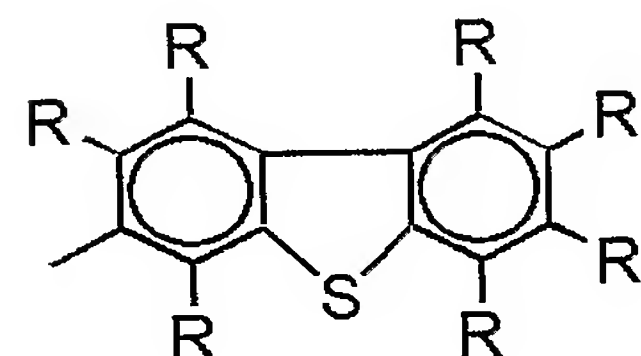
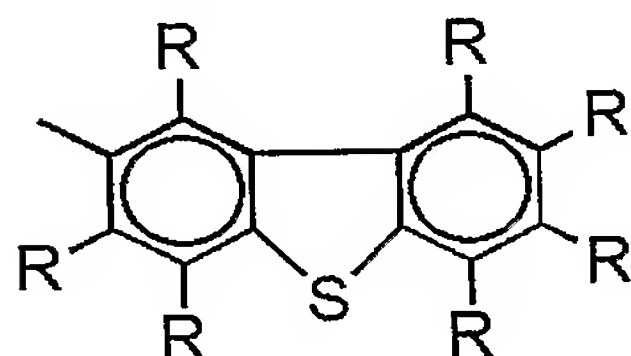
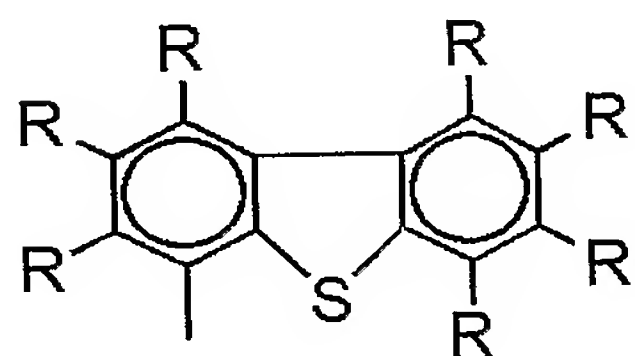
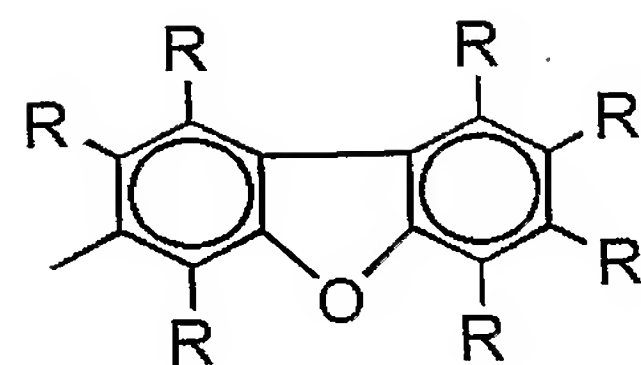
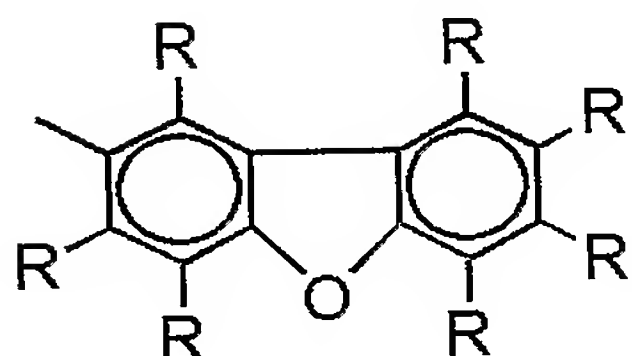
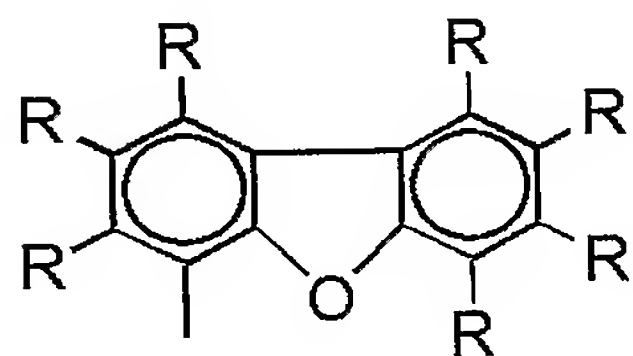
高分子化合物においてはその分子鎖末端の少なくとも一方を、1価の複素環基、1価の芳香族アミン基、複素環配位金属錯体から誘導される1価の基または式量90以上のアリール基から選ばれる芳香族末端基で封止することにより、高分子化合物にさまざまな特性を付加することが期待される。具体的には、素子の輝度低下に要する時間を長くする効果、電荷注入性、電荷輸送性、発光特性等を高める効果、共重合体間の相溶性や相互作用を高める効果、アンカー的な効果等などがあげられる。

【0162】

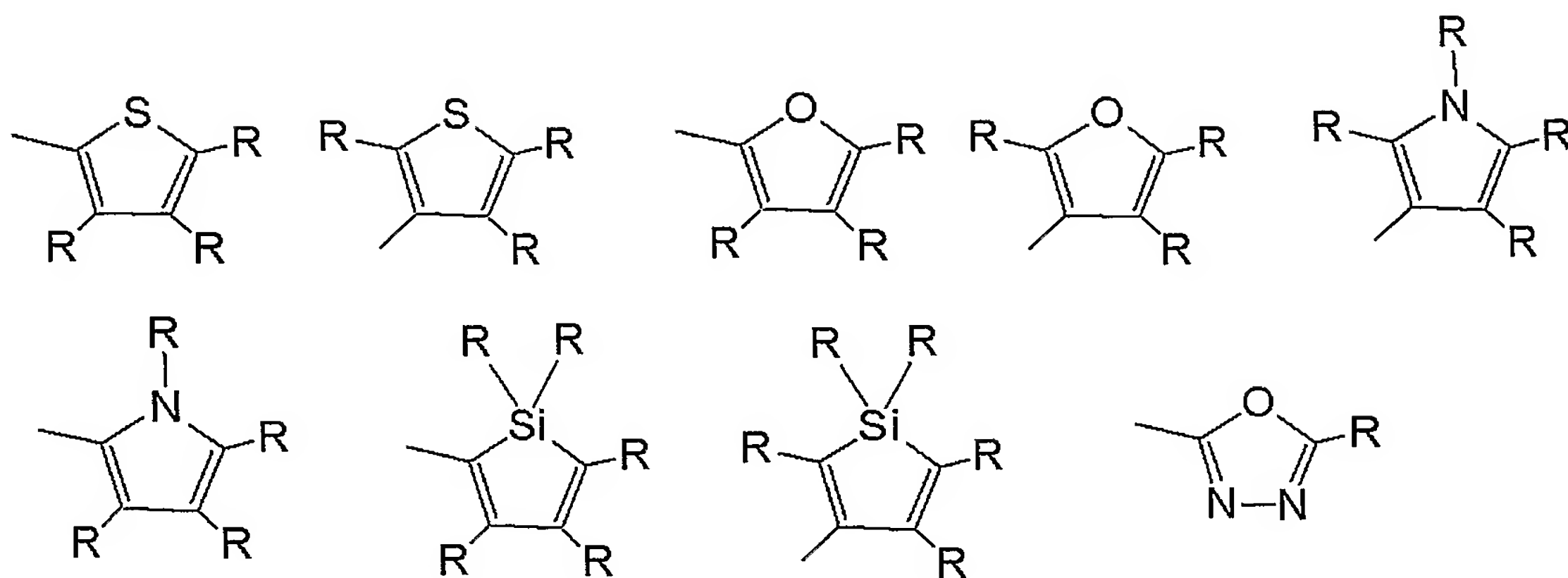
1価の複素環基としては、前記載の基があげられるが、具体的には下記構造が例示される。



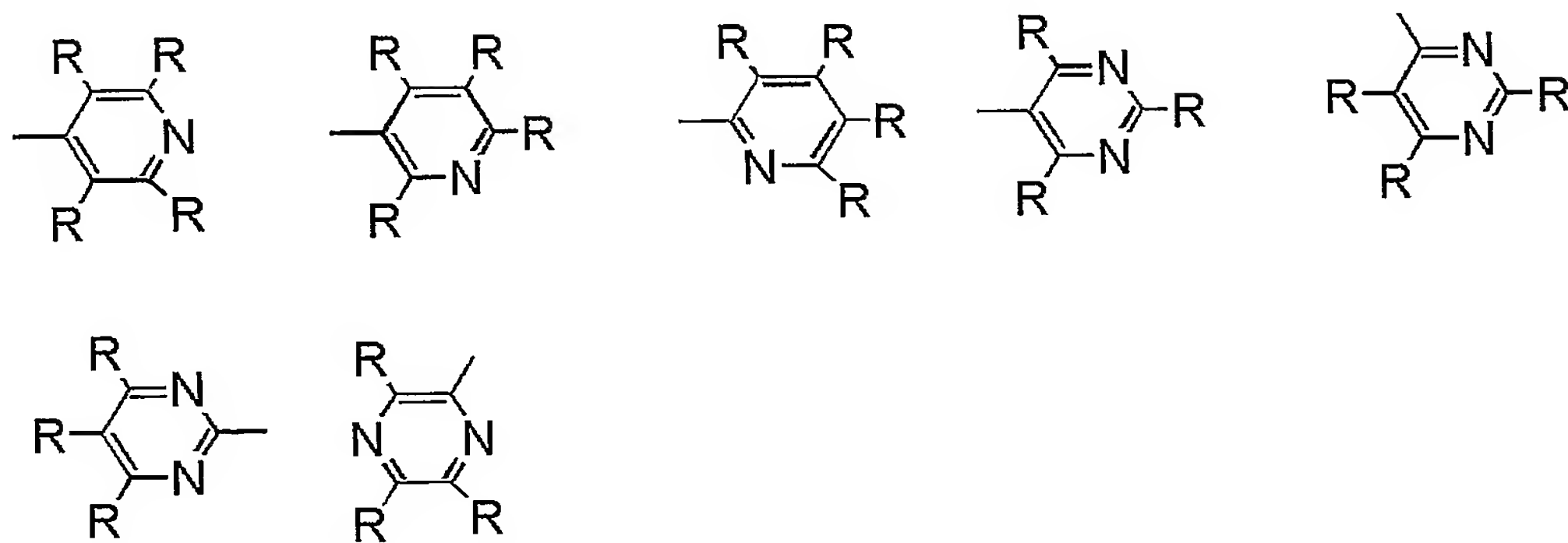
【0163】

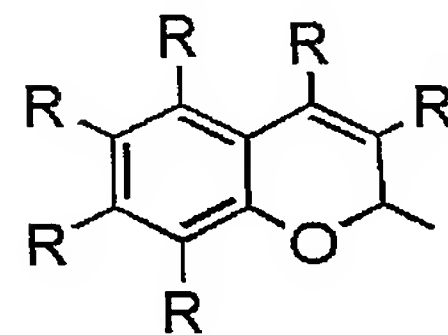
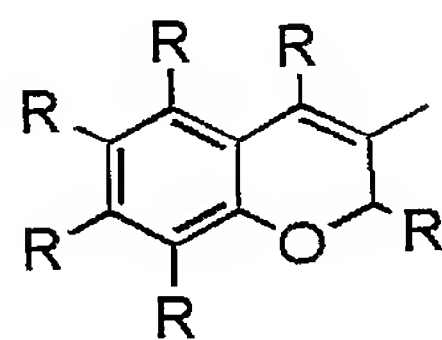
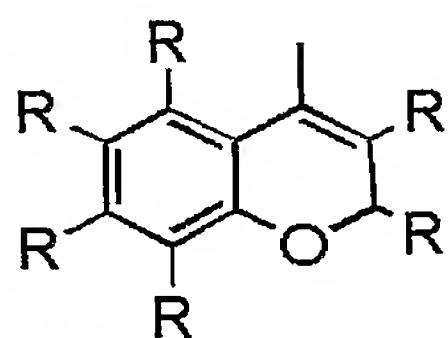
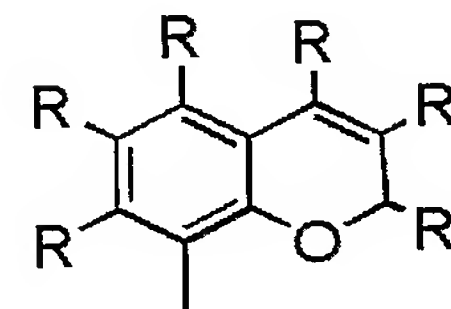
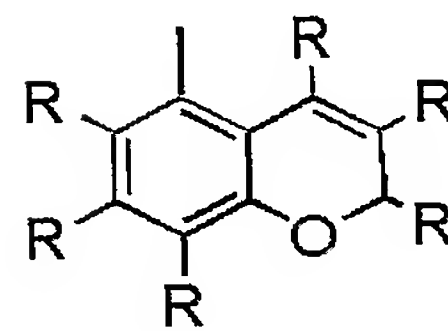
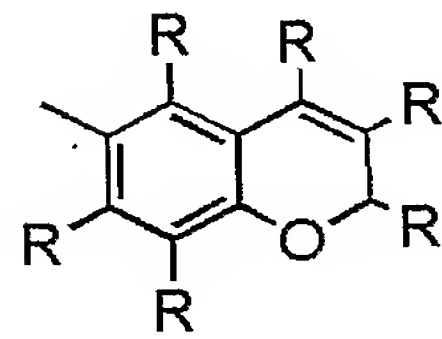
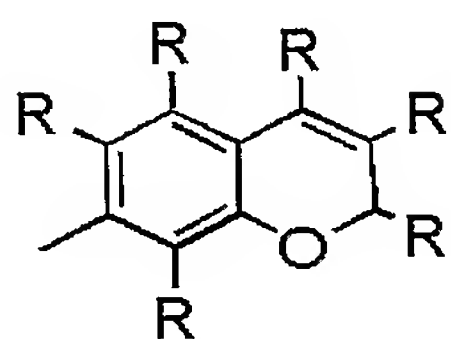
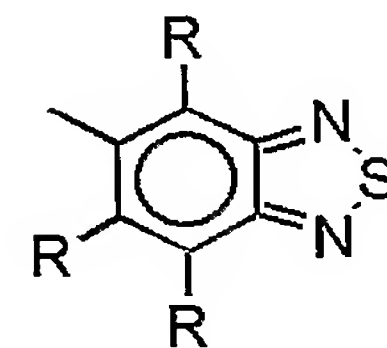
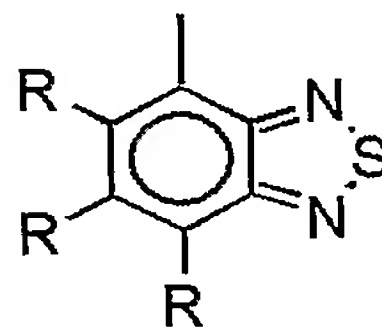
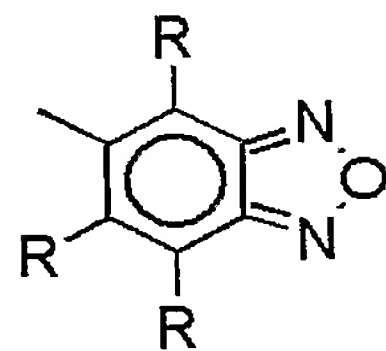
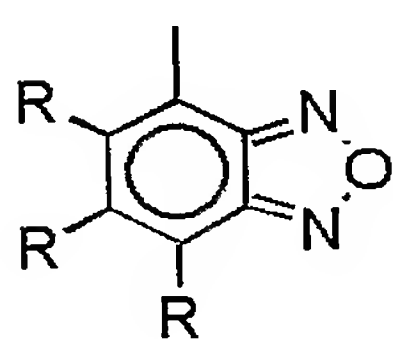
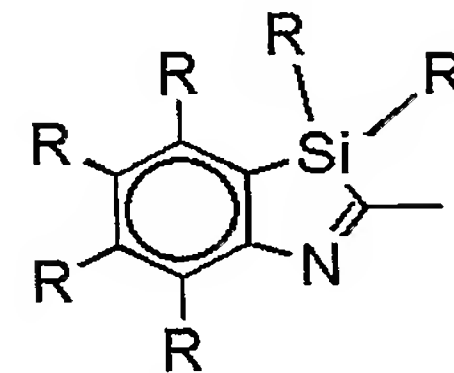
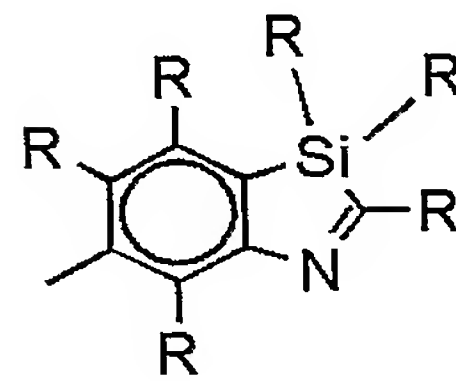
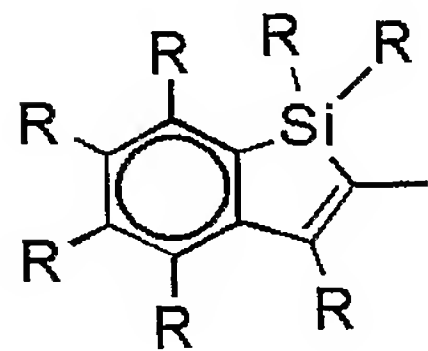
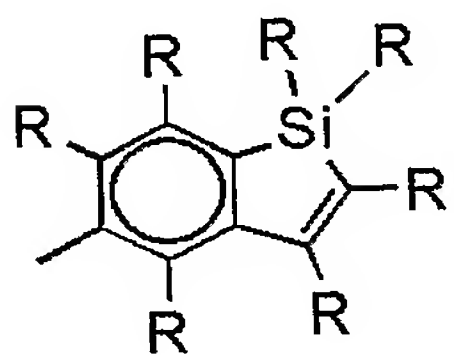
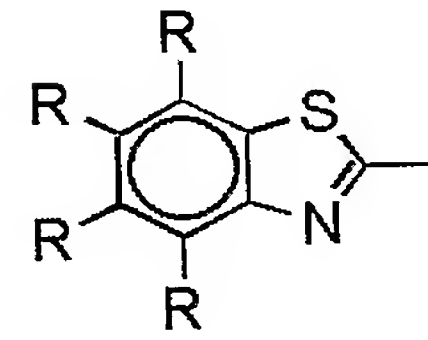
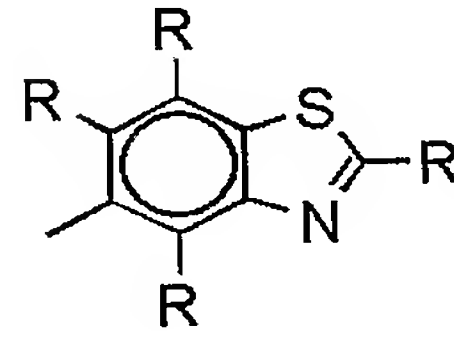
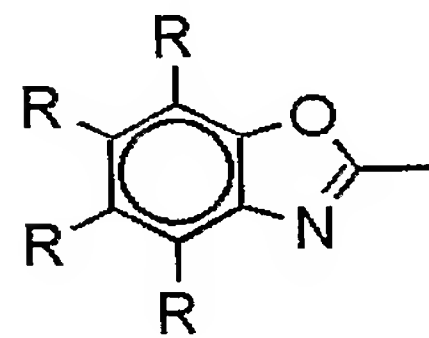
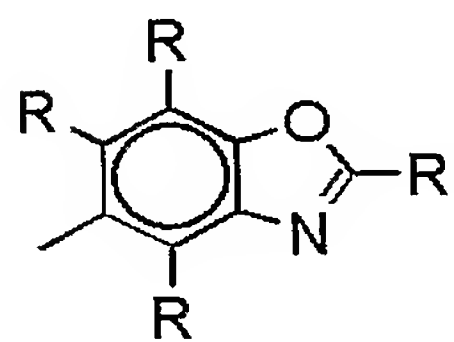
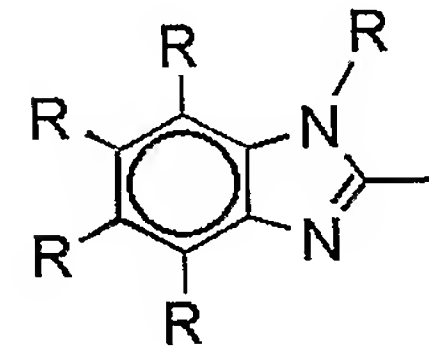
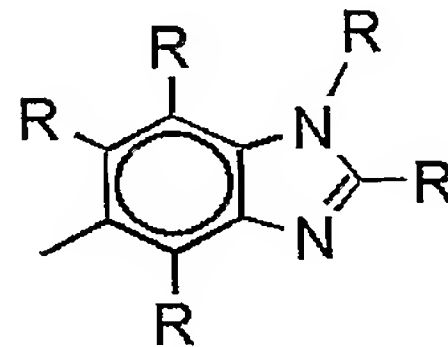
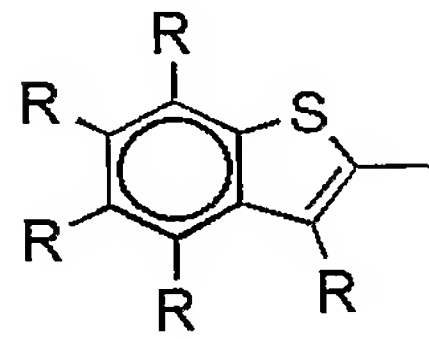
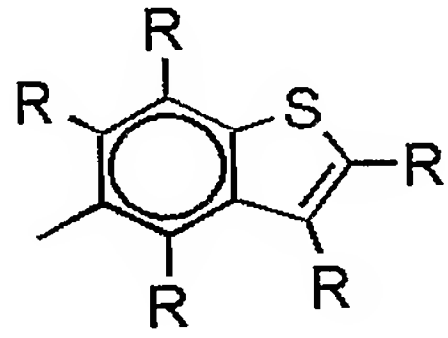
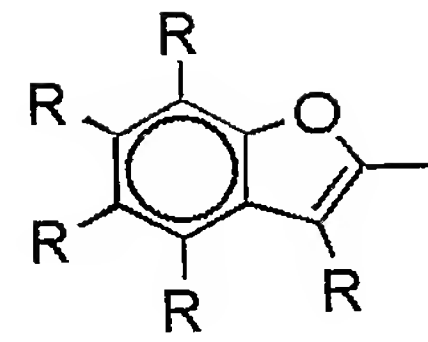
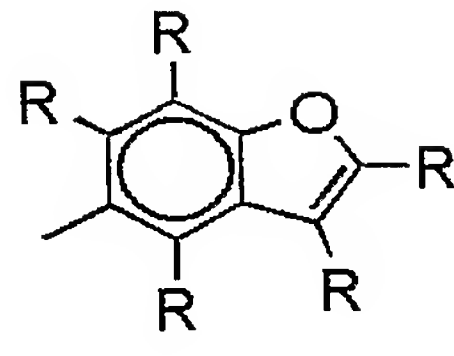
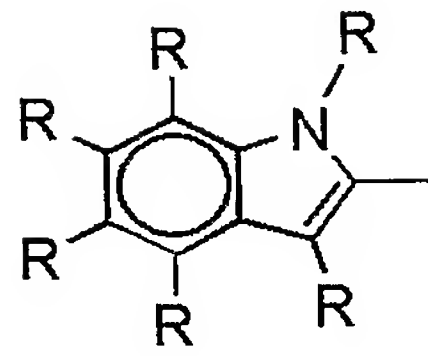
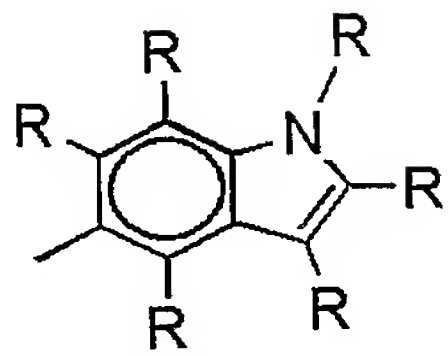


【0164】

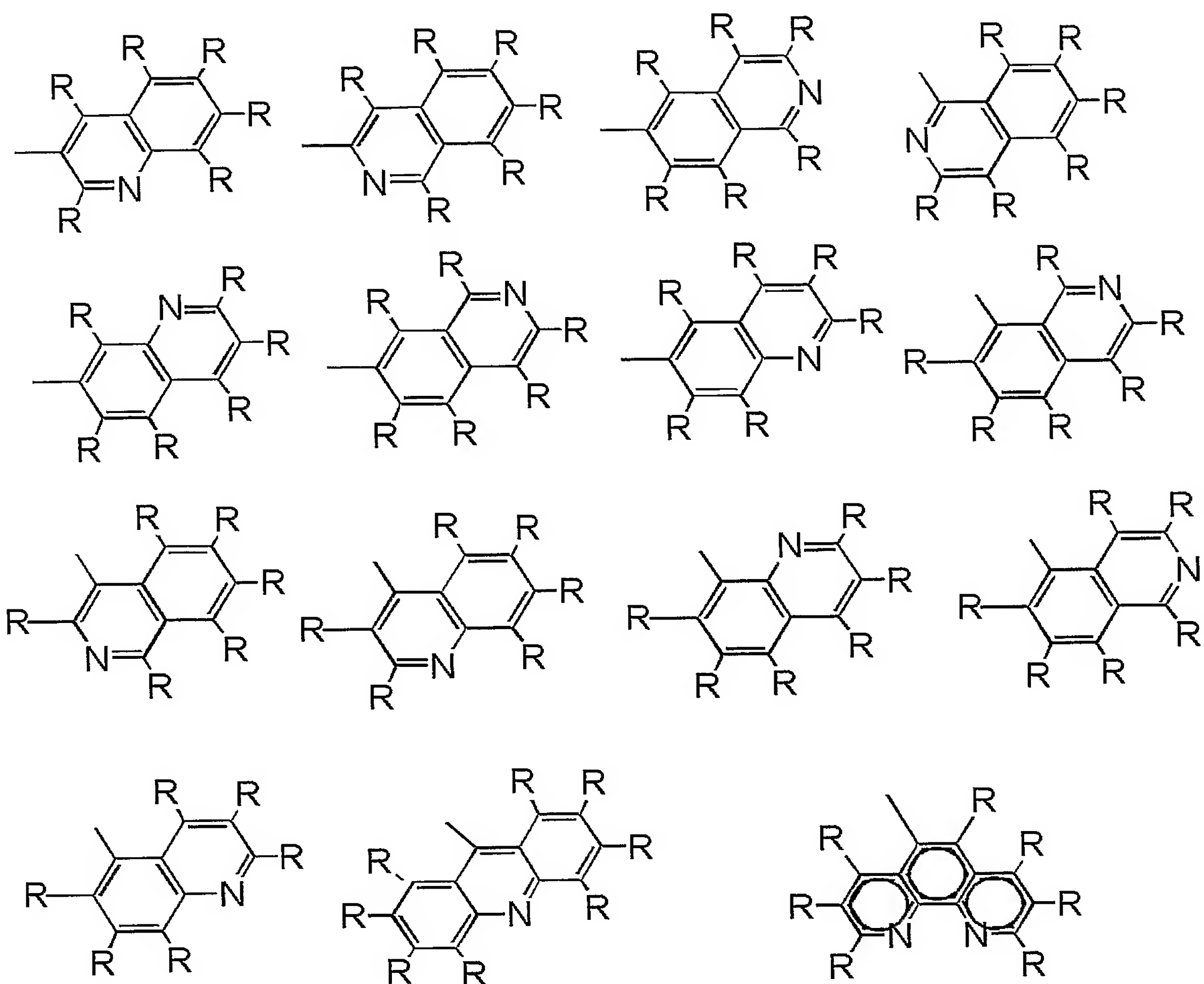


【0165】

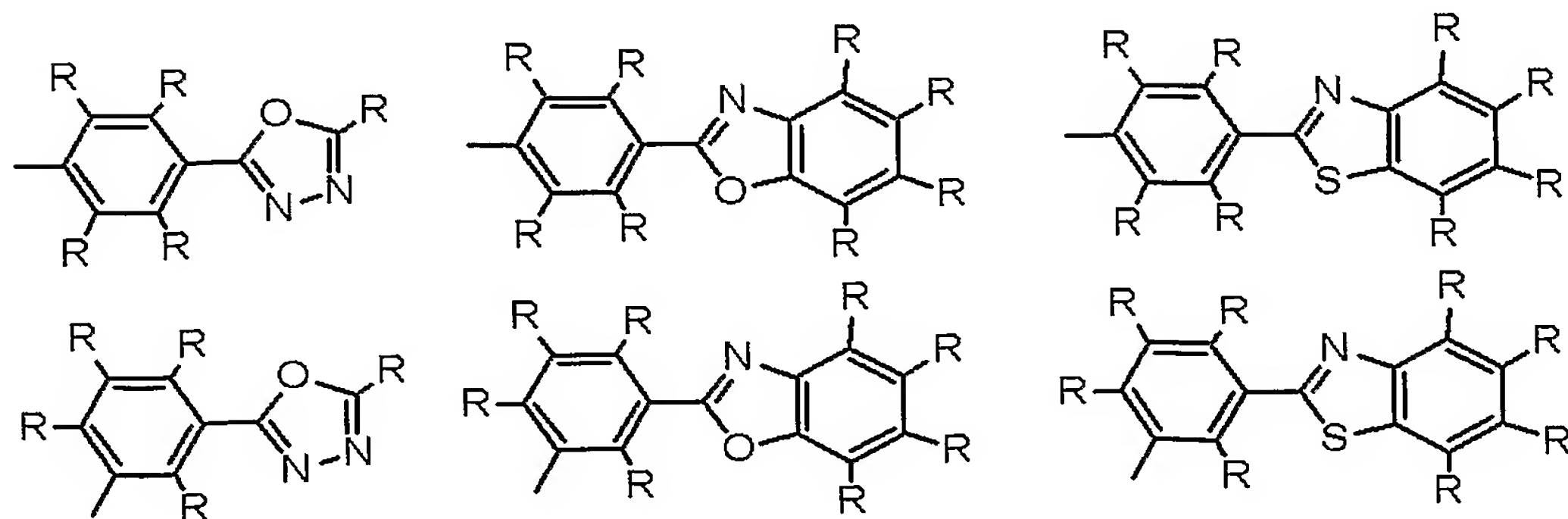




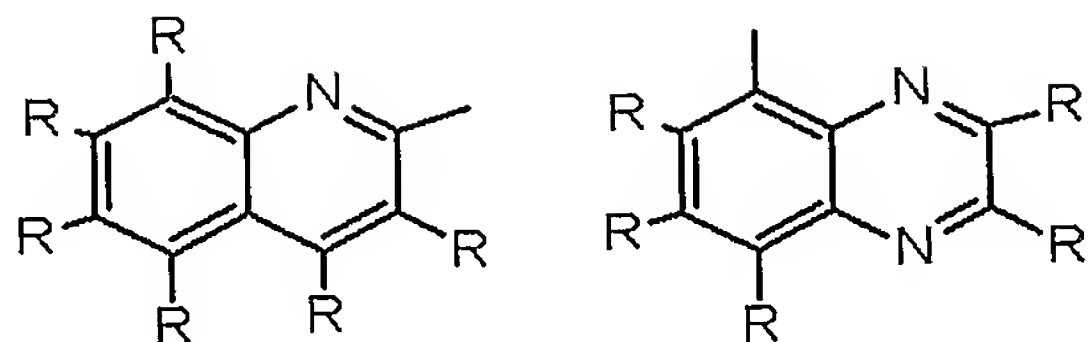
【0166】



【0167】



【0168】



【0169】

1価の芳香族アミン基としては、前記式(13)の構造において2個有する結合手のうちの1つをRで封止した構造が例示される。

【0170】

複素環配位金属錯体から誘導される1価の基としては、前述の金属錯体構造を有する2価の基において2個有する結合手のうちの1つをRで封止した構造が例示される。

【0171】

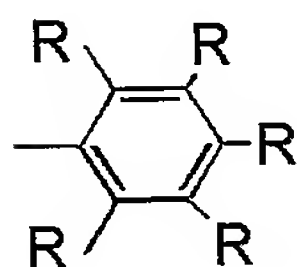
末端基のなかで、式量90以上のアリール基としては、炭素数は通常6～60程度である。ここにアリール基の式量とは、アリール基を化学式で表したときに、該化学式中の各元素について、それぞれの元素の原子数に原子量に乗じたものの和をいう。

【0172】

アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フルオレン構造を有する基、縮合環化合物基などあげられる。

【0173】

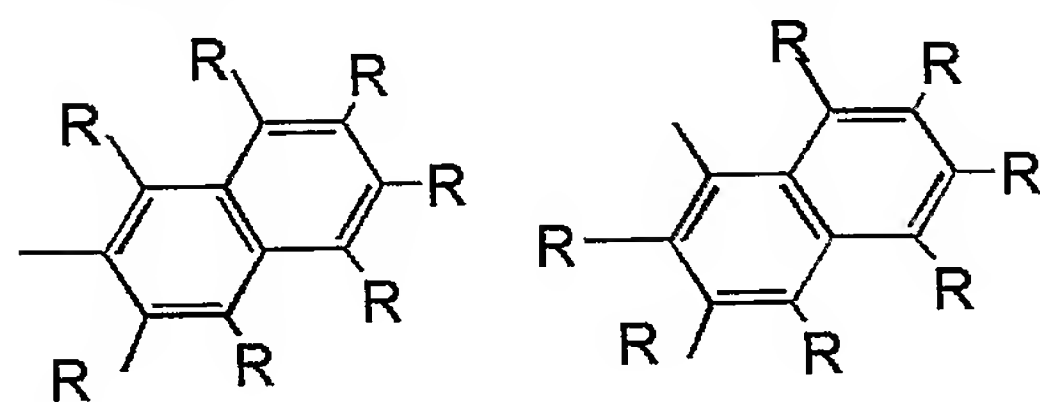
末端を封止するフェニル基としては、例えば



があげられる。

【0174】

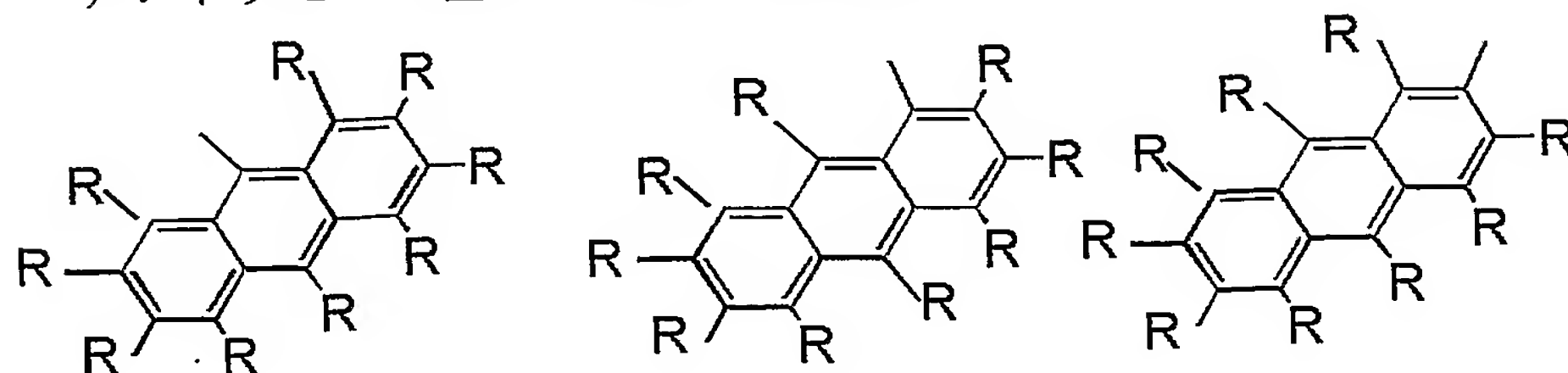
末端を封止するナフチル基としては、例えば、



があげられる。

【0175】

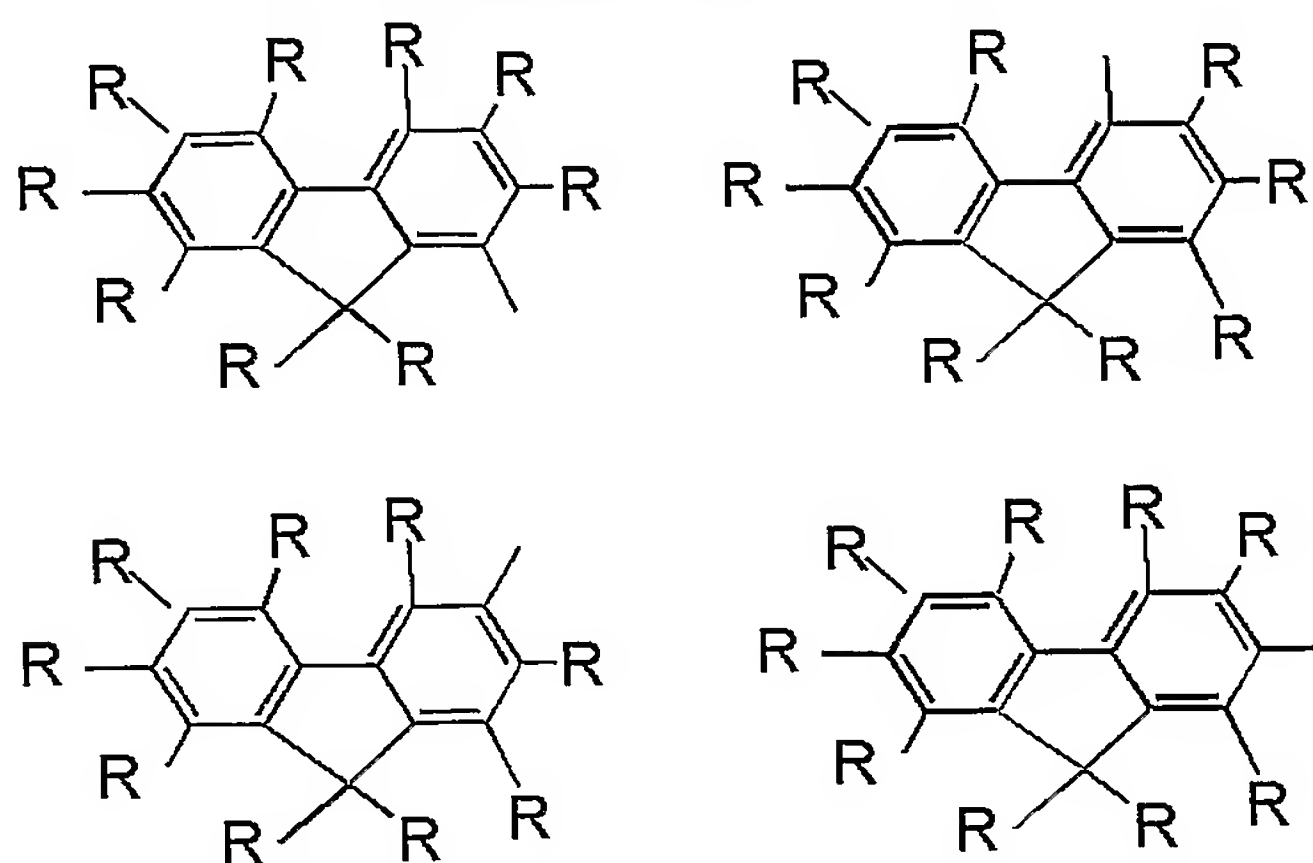
アントラセニル基としては、例えば、



があげられる。

【0176】

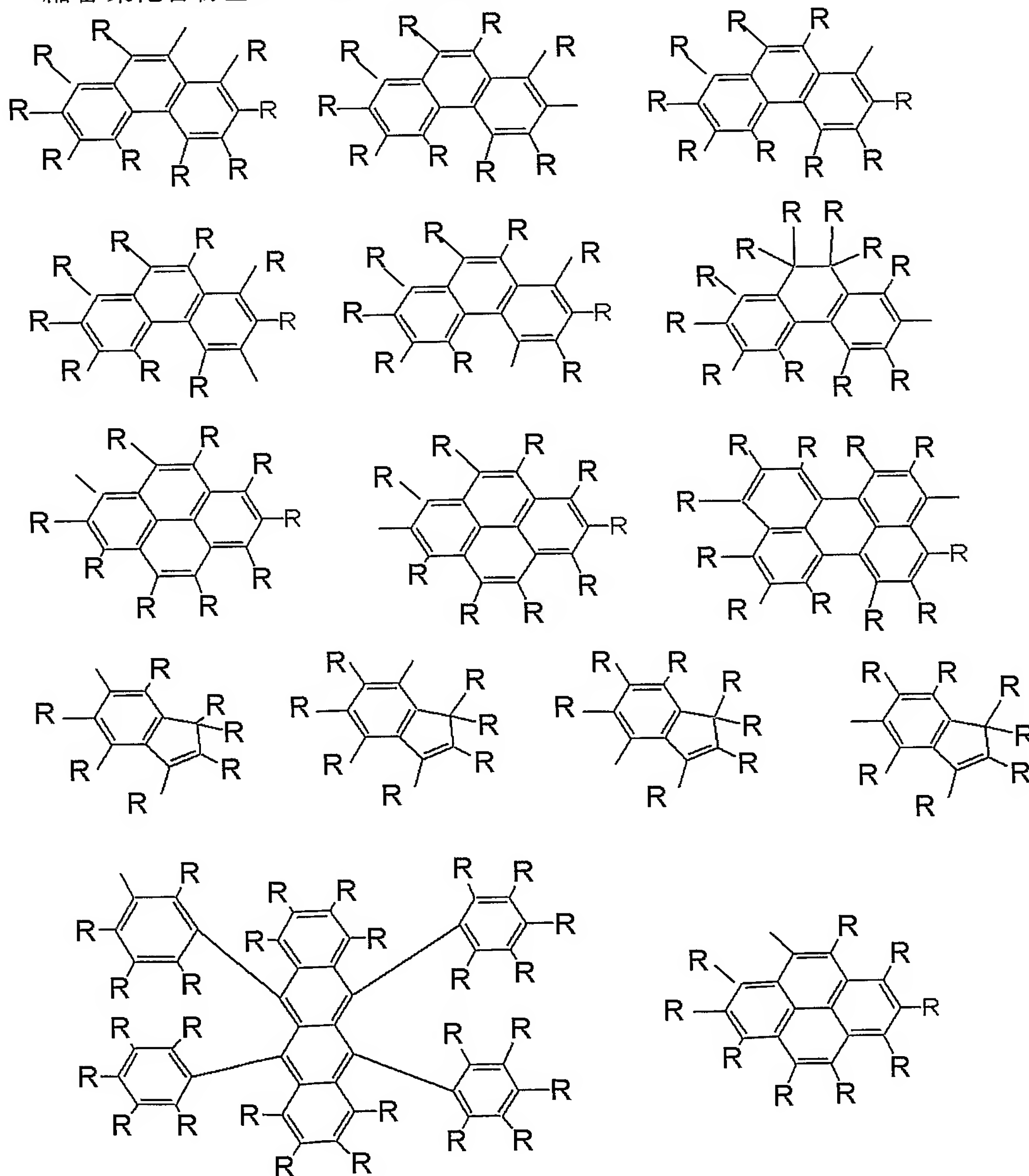
フルオレン構造を含む基としては、例えば、



があげられる。

【0177】

縮合環化合物基としては、例えば、



があげられる。

【0178】

電荷注入性、電荷輸送性を高める末端基としては、1価の複素環基、1価の芳香族アミン基、縮合環化合物基が好ましく、1価の複素環基、縮合環化合物基がより好ましい。

【0179】

発光特性を高める末端基としては、ナフチル基、アントラセニル基、縮合環化合物基、複素環配位金属錯体から誘導される1価の基が好ましい。

【0180】

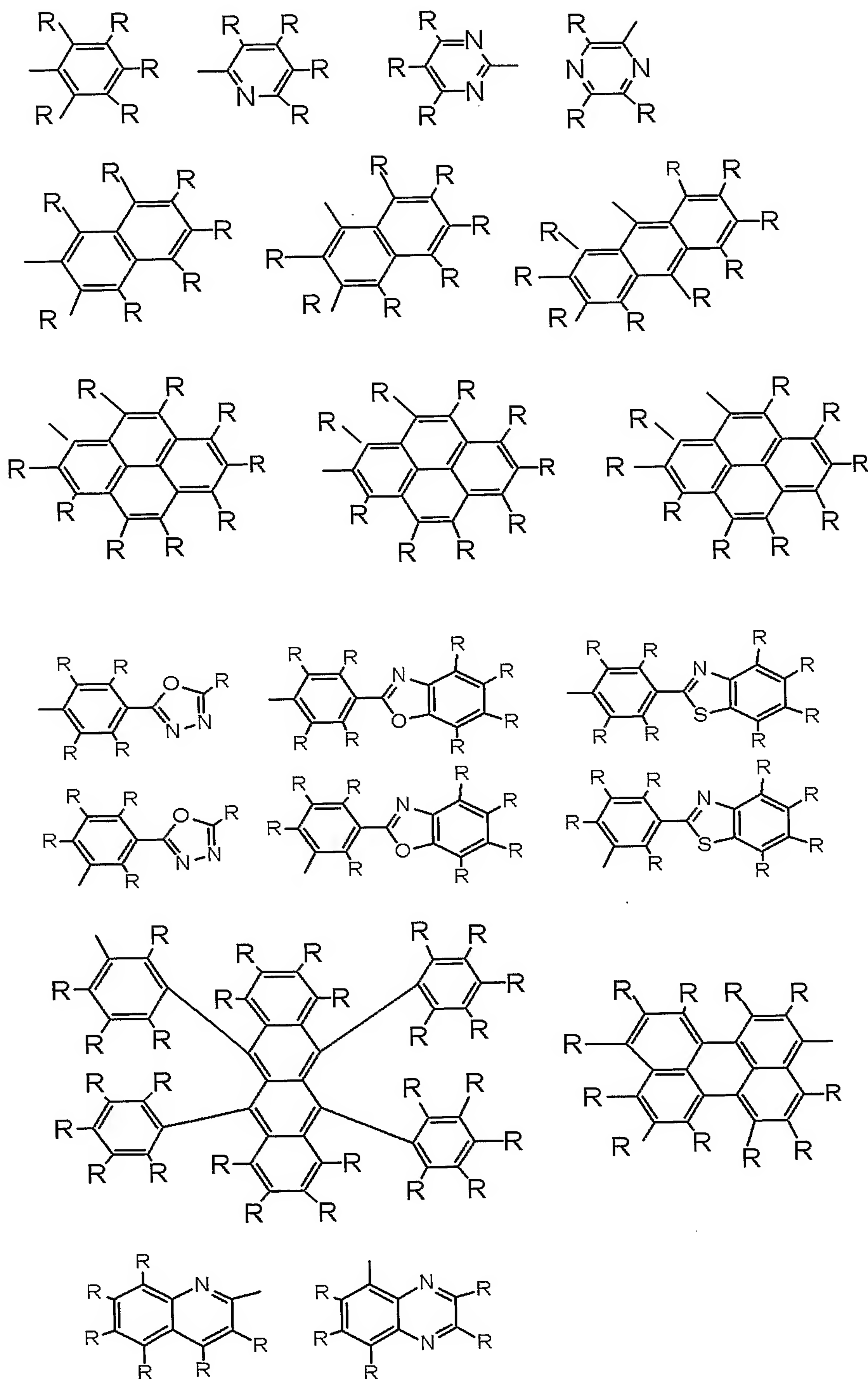
素子の輝度低下に要する時間を長くする効果がある末端基としては、置換基を有するアリール基が好ましく、アルキル基を1～3個有するフェニル基が好ましい。

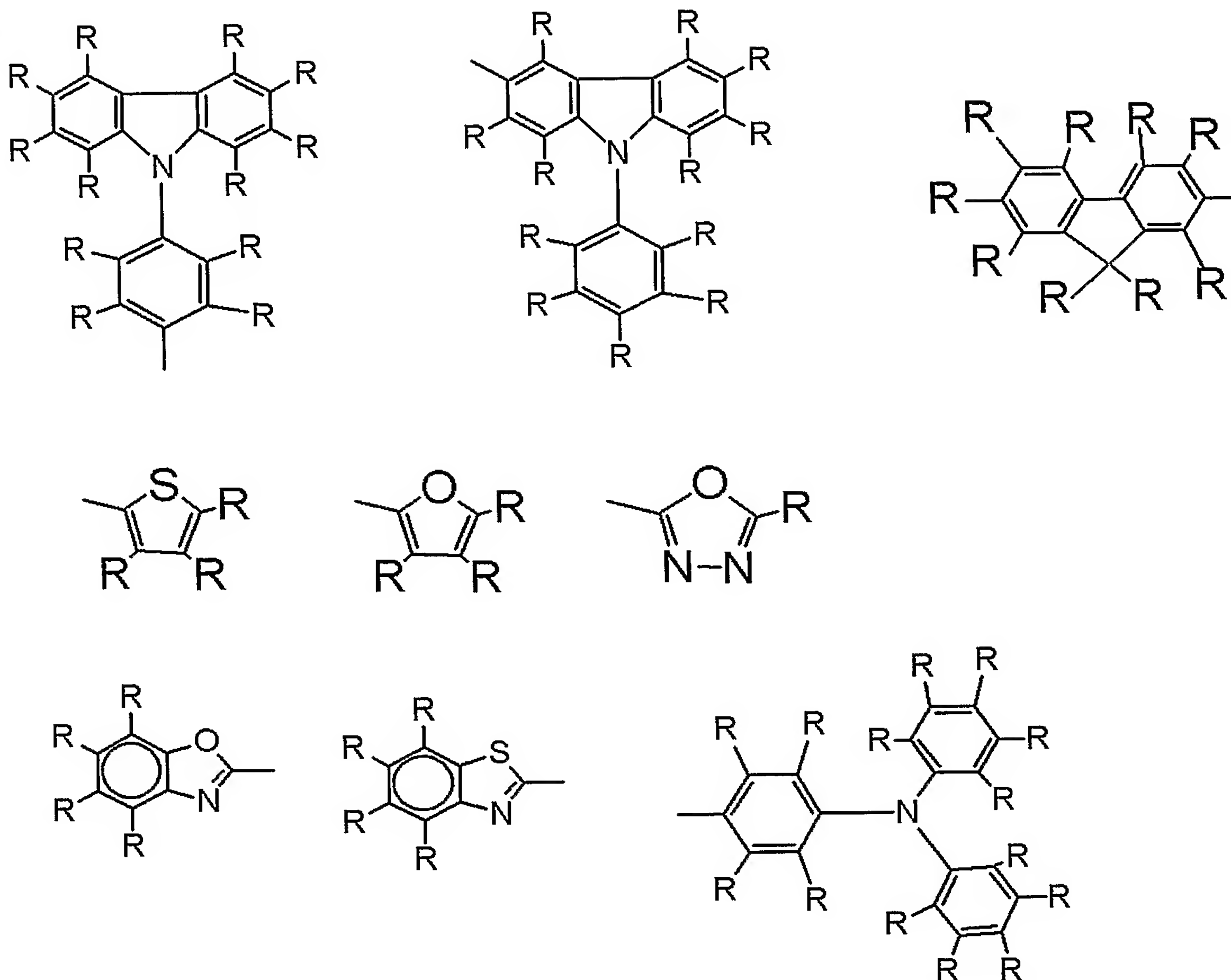
【0181】

高分子化合物間の相溶性や相互作用を高める効果がある末端基としては、置換基を有するアリール基が好ましい。また、炭素数6以上のアルキル基が置換したフェニル基を用いることによりアンカー的な効果を奏することができる。アンカー効果とは末端基がポリマーの凝集体に対してアンカー的な役割をし、相互作用を高める効果をいう。

【0182】

素子特性を高める基としては、下記構造が好ましい。

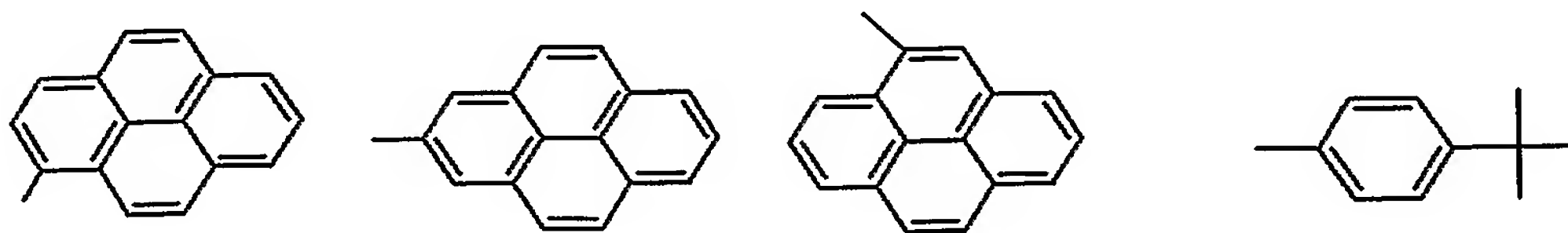




式中のRは前述のRが例示されるが、水素、シアノ基、炭素数1～20のアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、炭素数6～18のアリール基、アリールオキシ基、炭素数4～14の複素環基が好ましい。

【0183】

素子特性を高める基としては、下記構造がより好ましい。



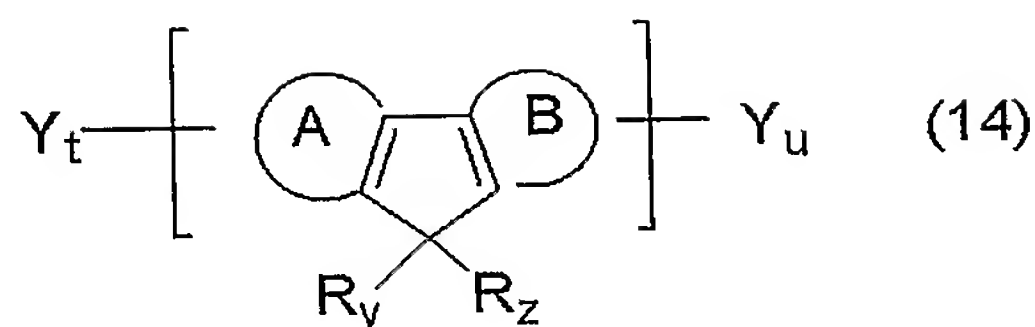
【0184】

本発明の高分子化合物に対する良溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、デカリン、*n*-ブチルベンゼンなどが例示される。高分子化合物の構造や分子量にもよるが、通常はこれらの溶媒に0.1重量%以上溶解させることができる。

【0185】

次に本発明の高分子化合物の製造方法について説明する。

式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物は、例えば、式(14)

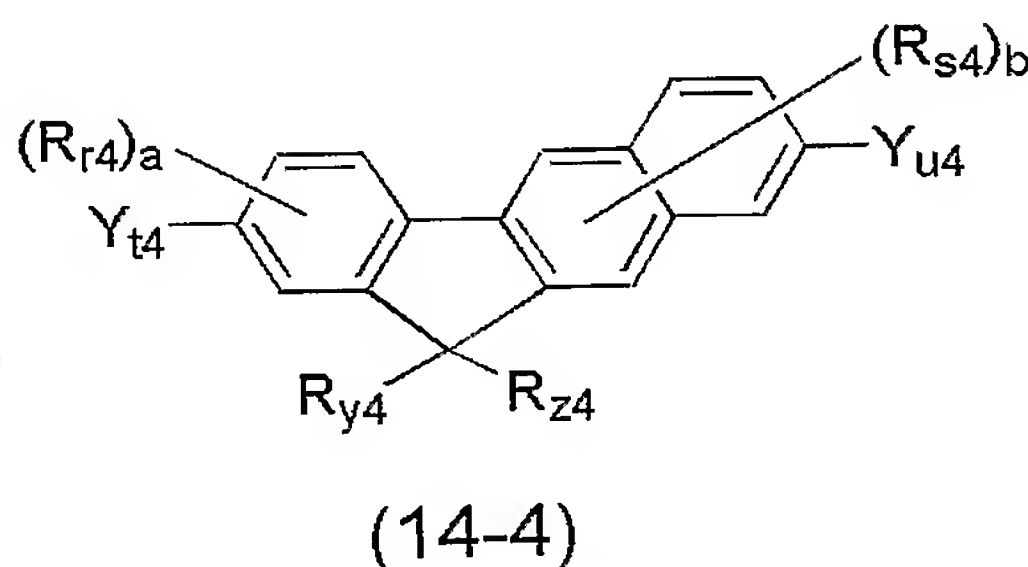
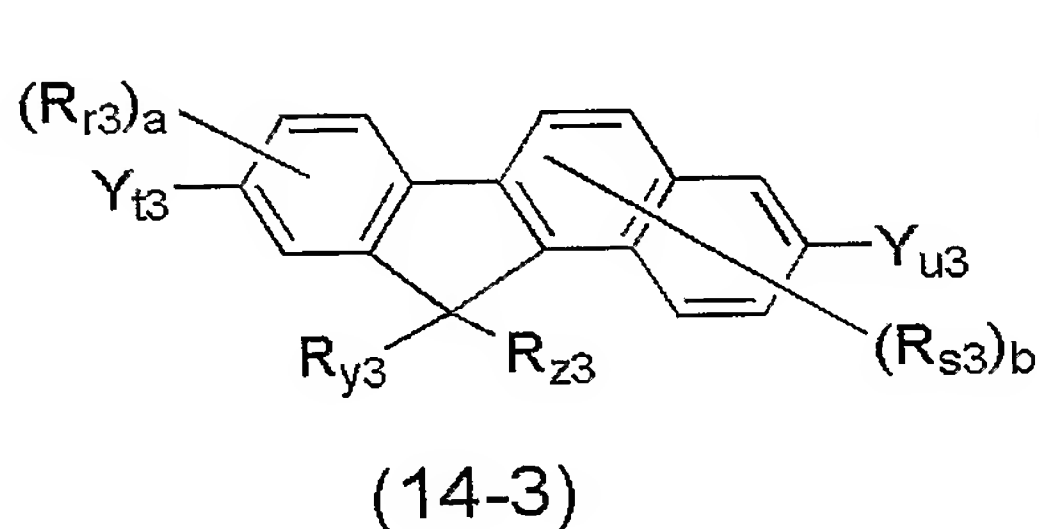
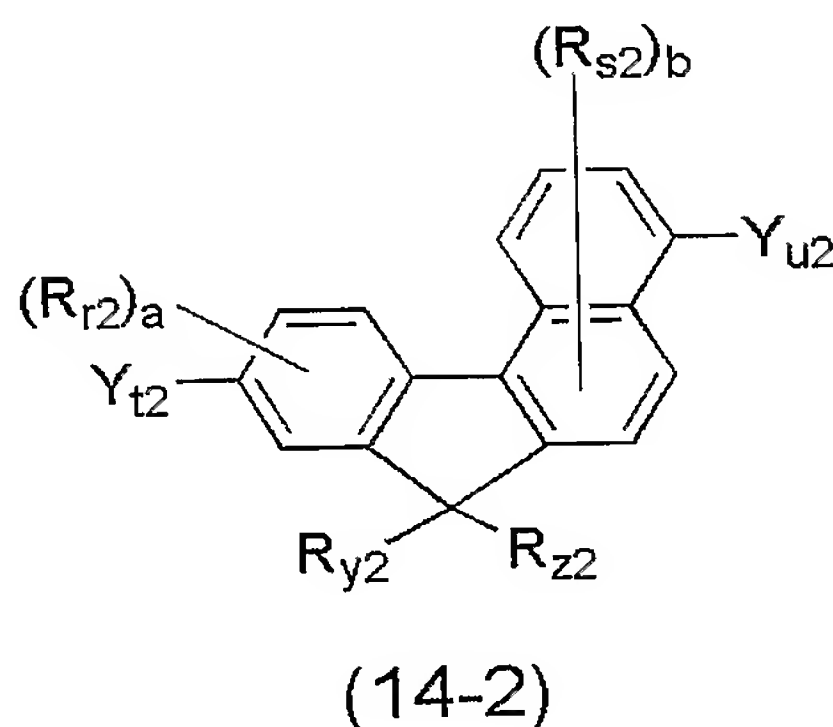
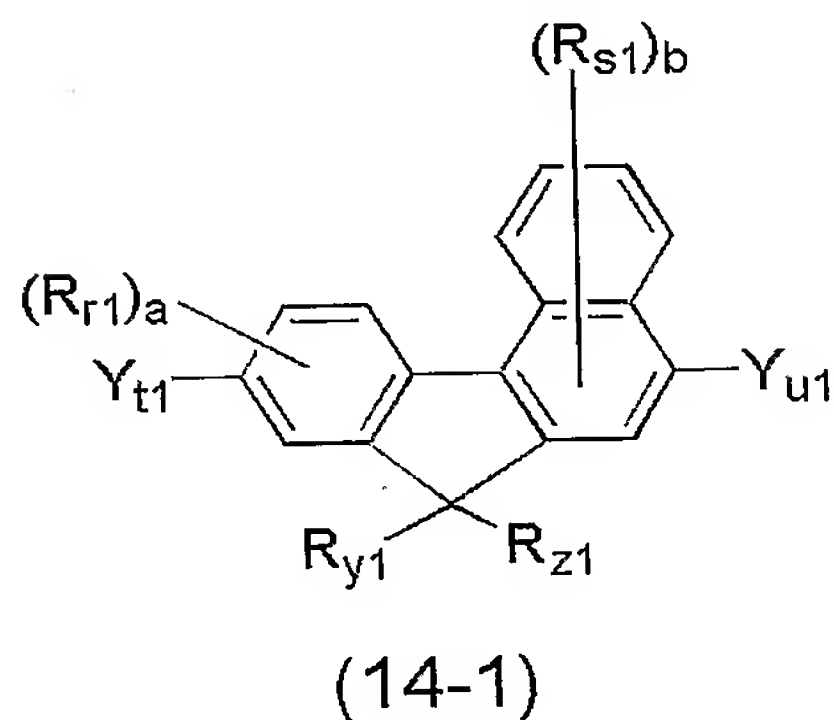


で示される化合物を原料の一つとして用いて縮合重合させることにより製造することができる。

【0186】

式(1-1)、(1-2)、(1-3)、(1-4)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物は、

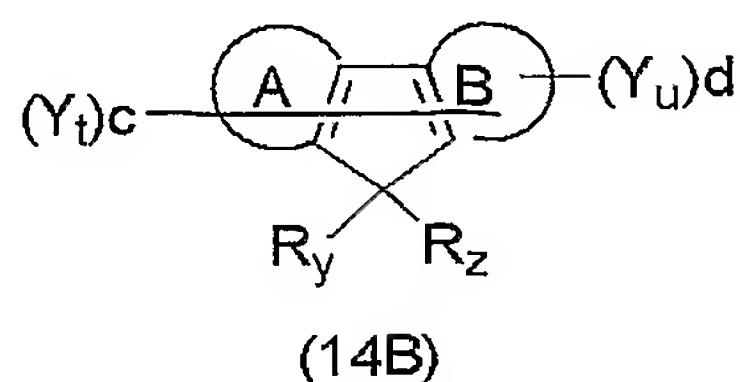
(14)として、式(14-1)、(14-2)、(14-3)または(14-4)



〔式中、 R_{r1} 、 R_{s1} 、 R_{r2} 、 R_{s2} 、 R_{r3} 、 R_{s3} 、 R_{r4} および R_{s4} はそれぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を表し、 a は0～3の整数を表し、 b は0～5の整数を表し、 R_{r1} 、 R_{s1} 、 R_{r2} 、 R_{s2} 、 R_{r3} 、 R_{s3} 、 R_{r4} および R_{s4} がそれぞれ複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。 R_{y1} 、 R_{z1} 、 R_{y2} 、 R_{z2} 、 R_{y3} 、 R_{z3} 、 R_{y4} および R_{z4} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を表し、 R_{y1} と R_{z1} 、 R_{y2} と R_{z2} 、 R_{y3} と R_{z3} 、 R_{y4} と R_{z4} はそれぞれ互いに結合して環を形成していてもよい。 Y_{t1} 、 Y_{u1} 、 Y_{t2} 、 Y_{u2} 、 Y_{t3} 、 Y_{u3} 、 Y_{t4} および Y_{u4} はそれぞれ独立に縮合重合に関与する置換基を表す。〕で示される化合物を原料の一つとして用いて縮合重合させることにより製造することができる。

【0187】

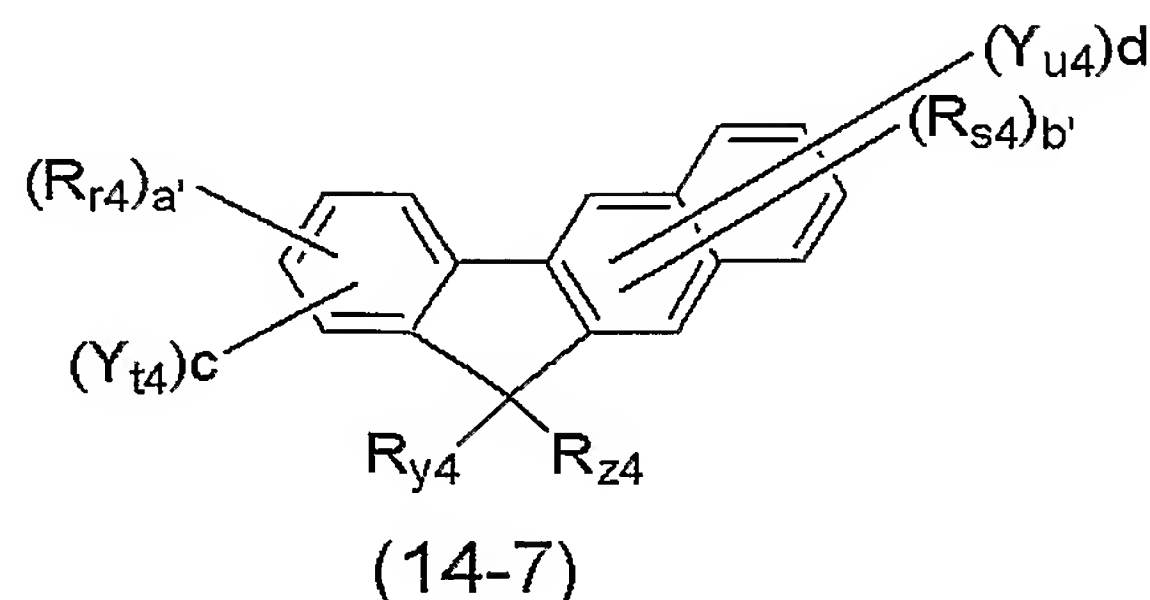
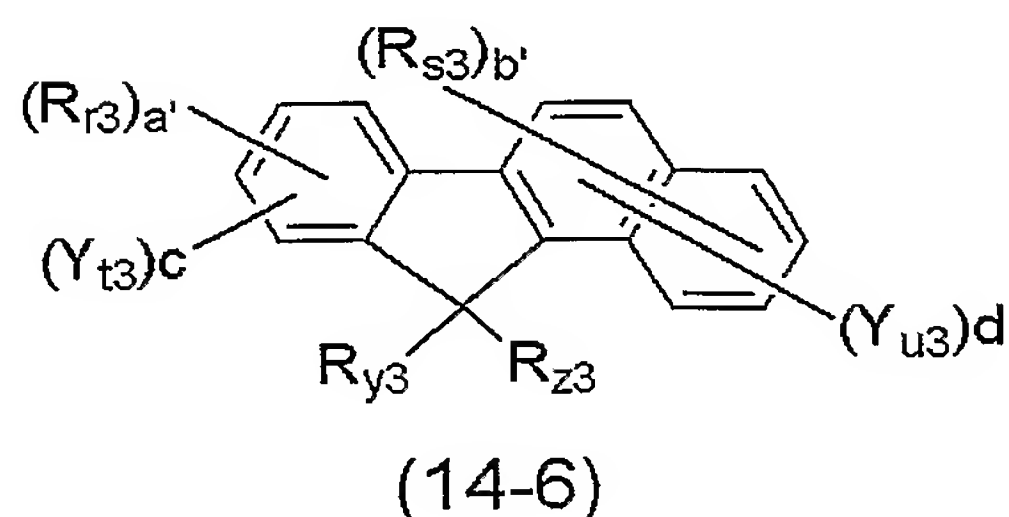
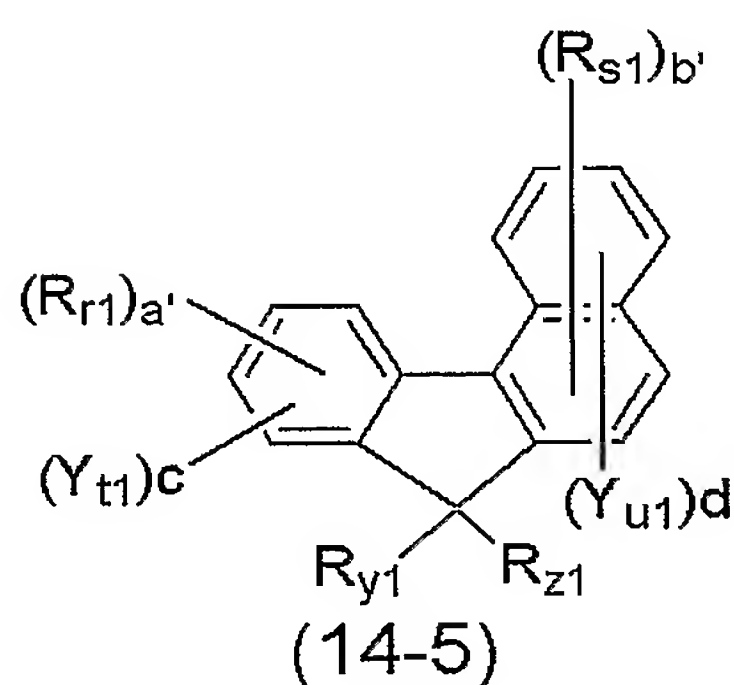
また、主鎖に枝分かれがあり、末端部が3つ以上ある高分子化合物や dendrimer を製造する場合においては、下記式(14B)で示される化合物を原料の一つとして用いて縮合重合させることにより製造することができる。



[式中、 R_y 、 R_z 、 Y_t 、 Y_u はそれぞれ前記と同様の意味を表す。 c は0～3の整数を表し、 d は0～5の整数を表し、かつ $3 \leq c + d \leq 6$ を満たす整数を表し、好ましくは $3 \leq c + d \leq 4$ を満たす整数を表す。 Y_t 、 Y_u が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。]で示される化合物を原料の一つとして用いて縮合重合させることにより製造することができる。

【0188】

式(14B)で示される原料としては、好ましくは、下記式(14-5)、(14-6)、(14-7)で示される化合物が挙げられる。



[式中、 R_{r1} 、 R_{s1} 、 R_{r2} 、 R_{s2} 、 R_{r3} 、 R_{s3} 、 R_{r4} 、 R_{s4} 、 R_{y1} 、 R_{z1} 、 R_{y2} 、 R_{z2} 、 R_{y3} 、 R_{z3} 、 R_{y4} 、 R_{z4} 、 Y_{t1} 、 Y_{u1} 、 Y_{t3} 、 Y_{u3} 、 Y_{t4} および Y_{u4} は前記と同じ意味を表し、 a' は0～4の整数を表し、 b' は0～5の整数を表し、 c は0～3の整数を表し、 d は0～5の整数を表し、 $a' + c \leq 4$ 、 $b' + d \leq 6$ 、 $3 \leq c + d \leq 6$ である。 R_{r1} 、 R_{s1} 、 R_{r2} 、 R_{s2} 、 R_{r3} 、 R_{s3} 、 R_{r4} 、 R_{s4} 、 R_{y1} 、 R_{z1} 、 Y_{t1} 、 Y_{u1} 、 Y_{t3} 、 Y_{u3} 、 Y_{t4} および Y_{u4} がそれぞれ複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。]

【0189】

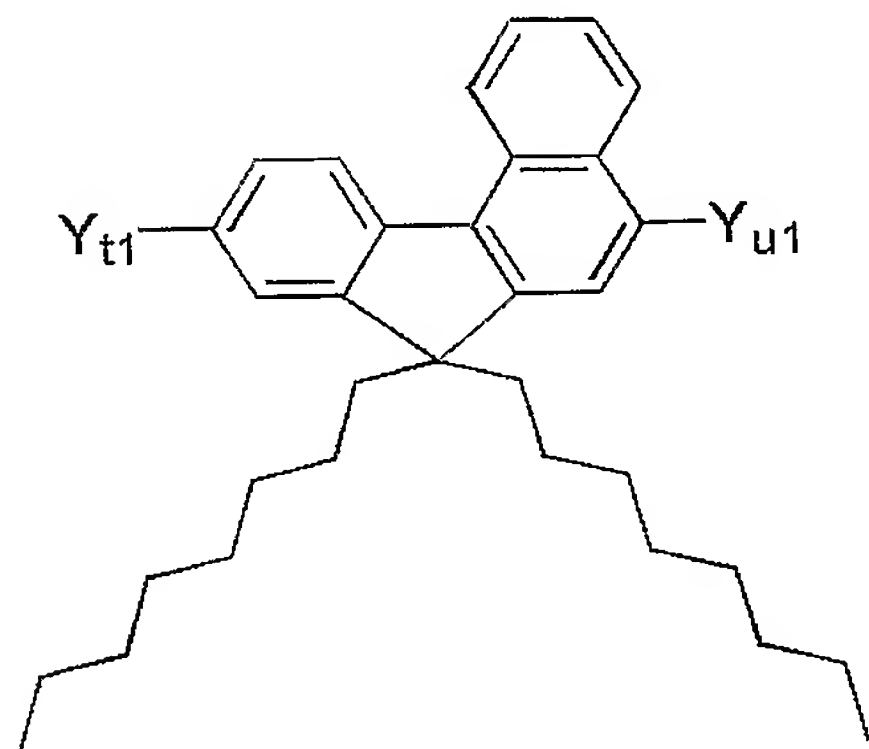
本発明の高分子化合物の製造において、原料であるモノマー中に前記式(14B)あるいは(14-5)～(14-7)で示される化合物が含まれた場合のほうが高い分子量の高分子化合物が得られるという点で好ましい。この場合の前記式(14B)あるいは(14-5)～(14-7)で示される化合物は、好ましくは0.1～10モル%の範囲であ

り、さらに好ましくは 0.1 ~ 1 モル% の場合である。

【0190】

上記式 (14-1) ~ (14-7) において、耐熱性を向上させる観点から、 $a = b = a' = b' = 0$ であることが好ましい。

中でも、化合物の合成の容易さの観点から、式 (14-1) で示される化合物が好ましく、下記式 (26) で示される化合物がより好ましい。



(26)

[式中、 Y_{t1} および Y_{u1} は前記と同じ意味を表す]

【0191】

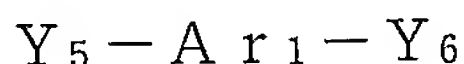
また、本発明の高分子化合物が、式 (1) 以外の繰り返し単位を有する場合には、式 (1) 以外の繰り返し単位となる、2 個の縮合重合に関与する置換基を有する化合物を共存させて縮合重合させればよい。

【0192】

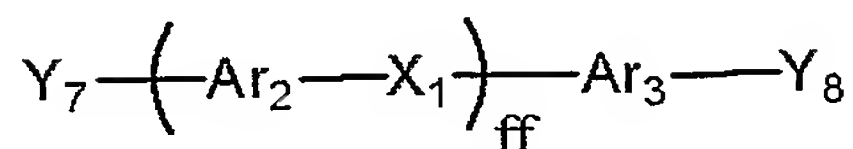
上記式 (1) で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位となる、2 個の縮合重合可能な置換基を有する化合物としては、下記式 (21) ~ (24) の化合物が例示される。

上記式 (14) で示される化合物に加えて、下記式 (21) ~ (24) のいずれかで示される化合物を縮合重合させることにより

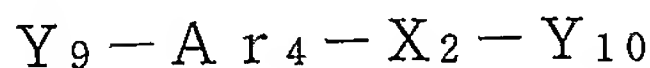
式 (21)



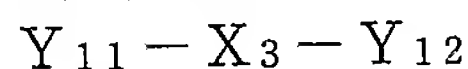
式 (22)



式 (23)



式 (24)



[式中、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 、 ff 、 X_1 、 X_2 および X_3 は前記と同じである。 Y_5 、 Y_6 、 Y_7 、 Y_8 、 Y_9 、 Y_{10} 、 Y_{11} 、および Y_{12} はそれぞれ独立に縮合重合可能な置換基を示す。]

上記式 (1) で示される単位に加えて、順に (3)、(4)、(5) または (6) の単位を 1 つ以上有する高分子化合物を製造することができる。

【0193】

末端を封止した高分子化合物、上記式 (14)、上記式 (15-1)、上記式 (21) ~ (24) に加えて下記式 (25)、(27) で示される化合物を原料として用いて重合する

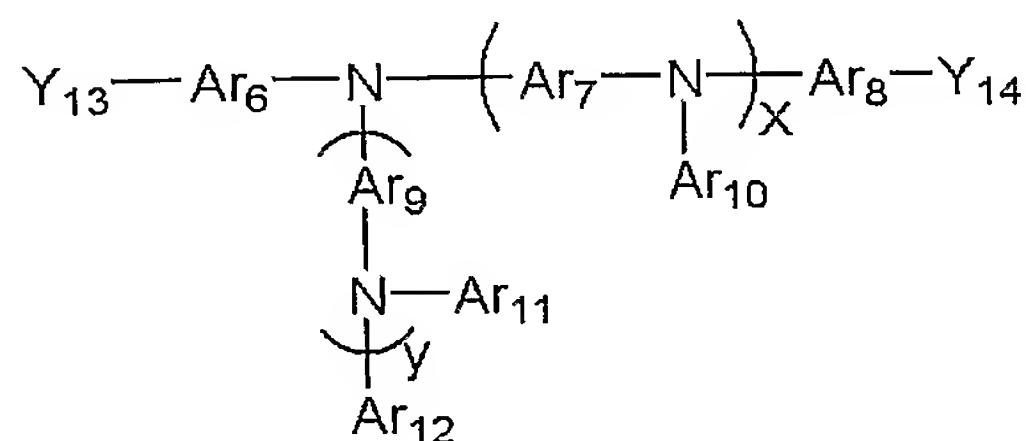
ことにより製造することができる。



(E₁、E₂は1価の複素環、置換基を有するアリール基、1価の芳香族アミン基を表し、Y₁₃、Y₁₄はそれぞれ独立に重合に関与する置換基を表す。)

【0194】

また、上記式(1)で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位となる、上記式(13)に対応する2個の縮合に関与する置換基を有する化合物としては、下記式(15-1)で示される化合物があげられる。



(15-1)

[式中、Ar₆、Ar₇、Ar₈、Ar₉、Ar₁₀、Ar₁₁、Ar₁₂、xおよびyの定義および好ましい例については前記と同じ。Y₁₃およびY₁₄はそれぞれ独立に重合に関与する置換基を示す。]

【0195】

本発明の製造方法において、重合に関与する置換基のなかで、縮合重合に関与する置換基としては、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、モノハロゲン化メチル基、-B(OH)₂、ホルミル基、シアノ基、ビニル基等があげられる。

【0196】

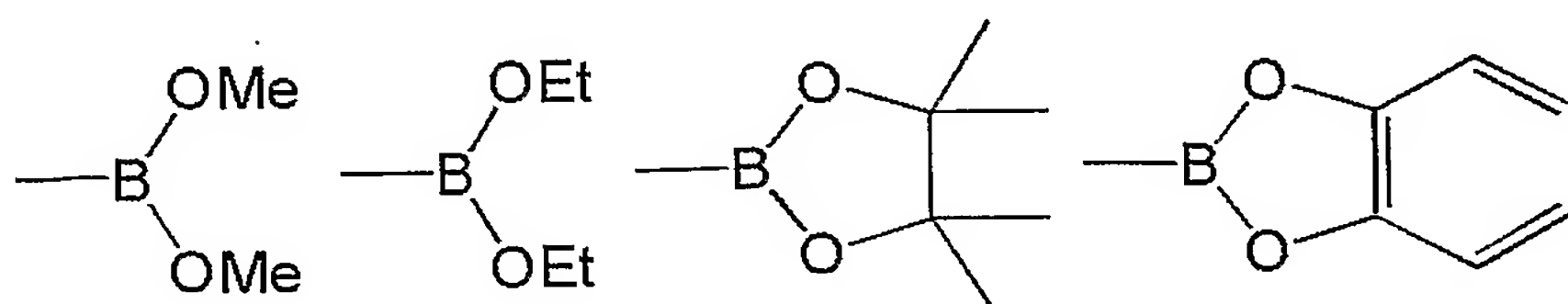
ここに、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子があげられる。

【0197】

アルキルスルホネート基としては、メタンスルホネート基、エタンスルホネート基、トリフルオロメタンスルホネート基などが例示され、アリールスルホネート基としては、ベンゼンスルホネート基、p-トルエンスルホネート基などが例示され、アリールスルホネート基としては、ベンジルスルホネート基などが例示される。

【0198】

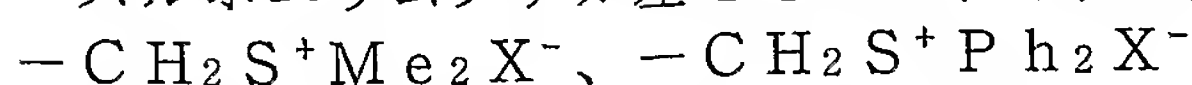
ホウ酸エステル基としては、下記式で示される基が例示される。



式中、Meはメチル基を、Etはエチル基を示す。

【0199】

スルホニウムメチル基としては、下記式で示される基が例示される。



(Xはハロゲン原子を示し、Phはフェニル基を示す。)

【0200】

ホスホニウムメチル基としては、下記式で示される基が例示される。
 $-\text{CH}_2\text{P}^+\text{Ph}_3\text{X}^-$ (Xはハロゲン原子を示す。)

【0201】

ホスホネートメチル基としては、下記式で示される基が例示される。
 $-\text{CH}_2\text{PO}(\text{OR}')_2$ (Xはハロゲン原子を示し、R' はアルキル基、アリール基、アリールアルキル基を示す。)

【0202】

モノハロゲン化メチル基としては、フッ化メチル基、塩化メチル基、臭化メチル基、ヨウ化メチル基が例示される。

【0203】

縮合重合に関与する置換基として好ましい置換基は重合反応の種類によって異なるが、例えば Yamamoto カップリング反応など 0 価ニッケル錯体を用いる場合には、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基またはアリールアルキルスルホネート基が挙げられる。また Suzuki カップリング反応などニッケル触媒あるいはパラジウム触媒を用いる場合には、アルキルスルホネート基、ハロゲン原子、ホウ酸エステル基、 $-\text{B}(\text{OH})_2$ などが挙げられる。

【0204】

本発明の製造方法は、具体的には、モノマーとなる、重合に関与する置換基を複数有する化合物を、必要に応じ、有機溶媒に溶解し、例えばアルカリや適当な触媒を用い、有機溶媒の融点以上沸点以下で行うことができる。例えば、“Organic Reactions”，第14巻，270-490頁，ジョンワイリー アンド サンズ (John Wiley & Sons, Inc.)，1965年、“Organic Syntheses”，コレクティブ第6巻 (Collective Volume VI)，407-411頁，ジョンワイリー アンド サンズ (John Wiley & Sons, Inc.)，1988年、ケミカル レビュー (Chem. Rev.)，第95巻，2457頁 (1995年)、ジャーナル オブ オルガノメタリック ケミストリー (J. Organomet. Chem.)，第576巻，147頁 (1999年)、マクロモレキュラー ケミストリー マクロモレキュラー シンポジウム (Makromol. Chem., Macromol. Symp.)，第12巻，229頁 (1987年) などに記載の公知の方法を用いることができる。

【0205】

本発明の高分子化合物の製造方法において、縮合重合させる方法としては、上記式 (14)、(14-1)、(14-2)、(14-3)、(14-4)、(14B)、(14-5)、(14-6)、(14-7)、(21)、(22)、(23)、(24)、(25)、(26)、(27)、(15-1) で表される化合物の縮合重合に関与する置換基に応じて、既知の縮合反応を用いることにより製造できる。

本発明の高分子化合物が縮合重合において、二重結合を生成する場合は、例えば特開平5-202355号公報に記載の方法が挙げられる。すなわち、ホルミル基を有する化合物とホスホニウムメチル基を有する化合物との、もしくはホルミル基とホスホニウムメチル基とを有する化合物の Wittig 反応による重合、ビニル基を有する化合物とハロゲン原子を有する化合物との Heck 反応による重合、モノハロゲン化メチル基を2つあるいは2つ以上有する化合物の脱ハロゲン化水素法による重縮合、スルホニウムメチル基を2つあるいは2つ以上有する化合物のスルホニウム塩分解法による重縮合、ホルミル基を有する化合物とシアノ基を有する化合物との Knoevenagel 反応による重合などの方法、ホルミル基を2つあるいは2つ以上有する化合物の McMurry 反応による重合などの方法が例示される。

本発明の高分子化合物が縮合重合によって主鎖に三重結合を生成する場合には、例えば、Heck 反応、Sonogashira 反応が利用できる。

【0206】

また、二重結合や三重結合を生成しない場合には、例えば該当するモノマーから Suzuki カップリング反応により重合する方法、Grignard 反応により重合する方法、Ni(0) 錯体により重合する方法、FeCl₃等の酸化剤により重合する方法、電気化学的に酸化重合する方法、あるいは適当な脱離基を有する中間体高分子の分解による方法などが例示される。

【0207】

これらのうち、Wittig 反応による重合、Heck 反応による重合、Knoevenagel 反応による重合、および Suzuki カップリング反応により重合する方法、Grignard 反応により重合する方法、ニッケルゼロ価錯体により重合する方法が、構造制御がしやすいので好ましい。

【0208】

本発明の高分子化合物はその繰り返し単位において、式(1)に示されるように、非対称な骨格を有しているため、高分子化合物に繰り返し単位の向きが存在する。これらの繰り返し単位の向きを制御する場合には、例えば、該当するモノマーの縮合重合に関与する置換基および用いる重合反応の組合せを選択して、繰り返し単位の向きを制御して重合する方法などが例示される。

【0209】

本発明の高分子化合物において、2種類以上の繰り返し単位のシーケンスを制御する場合には、目的とするシーケンスの中での繰り返し単位の一部または全部を有するオリゴマーを合成してから重合する方法、用いるそれぞれのモノマーの、縮合重合に関与する置換基および用いる重合反応を選択して、繰り返し単位のシーケンスを制御して重合する方法などが例示される。

【0210】

本発明の製造方法の中で、縮合重合に関与する置換基(Y_t、Y_u、Y_{t1}、Y_{u1}、Y_{t2}、Y_{u2}、Y_{t3}、Y_{u3}、Y_{t4}およびY_{u4} Y₅、Y₆、Y₇、Y₈、Y₉、Y₁₀、Y₁₁およびY₁₂)がそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基またはアリールアルキルスルホネート基から選ばれ、ニッケルゼロ価錯体存在下で縮合重合する製造方法が好ましい。

原料化合物としては、ジハロゲン化合物、ビス(アルキルスルホネート)化合物、ビス(アリールスルホネート)化合物、ビス(アリールアルキルスルホネート)化合物あるいはハロゲン-アルキルスルホネート化合物、ハロゲン-アリールスルホネート化合物、ハロゲン-アリールアルキルスルホネート化合物、アルキルスルホネート-アリールスルホネート化合物、アルキルスルホネート-アリールアルキルスルホネート化合物、アリールスルホネート-アリールアルキルスルホネート化合物が挙げられる。

【0211】

この場合、例えば原料化合物としてハロゲン-アルキルスルホネート化合物、ハロゲン-アリールスルホネート化合物、ハロゲン-アリールアルキルスルホネート化合物、アルキルスルホネート-アリールスルホネート化合物、アルキルスルホネート-アリールアルキルスルホネート化合物を用いることにより、繰り返し単位の向きやシーケンスを制御した高分子化合物を製造する方法が挙げられる。

【0212】

また、本発明の製造方法の中で、縮合重合に関与する置換基(Y_t、Y_u、Y_{t1}、Y_{u1}、Y_{t2}、Y_{u2}、Y_{t3}、Y_{u3}、Y_{t4}およびY_{u4} Y₅、Y₆、Y₇、Y₈、Y₉、Y₁₀、Y₁₁およびY₁₂)がそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸基、またはホウ酸エステル基から選ばれ、全原料化合物が有する、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基およびアリールアルキルスルホネート基のモル数の合計(J)と、ホウ酸基(-B(OH)₂)およびホウ酸エステル基のモル数の合計(K)の比が実質的に1(通常 K/J は 0.7~1.2の範囲)であり、ニッケル触媒またはパラジウム触媒を用いて縮合重合す

る製造方法が好ましい。

具体的な原料化合物の組み合わせとしては、ジハロゲン化化合物、ビス（アルキルスルホネート）化合物、ビス（アリールスルホネート）化合物またはビス（アリールアルキルスルホネート）化合物とジホウ酸化合物またはジホウ酸エステル化合物との組み合わせが挙げられる。

また、ハロゲン-ホウ酸化合物、ハロゲン-ホウ酸エステル化合物、アルキルスルホネート-ホウ酸化合物、アルキルスルホネート-ホウ酸エステル化合物、アリールスルホネート-ホウ酸化合物、アリールスルホネート-ホウ酸エステル化合物、アリールアルキルスルホネート-ホウ酸化合物、アリールアルキルスルホネート-ホウ酸エステル化合物挙げられる。

【0213】

この場合、例えば原料化合物としてハロゲン-ホウ酸化合物、ハロゲン-ホウ酸エステル化合物、アルキルスルホネート-ホウ酸化合物、アルキルスルホネート-ホウ酸エステル化合物、アリールスルホネート-ホウ酸化合物、アリールスルホネート-ホウ酸エステル化合物、アリールアルキルスルホネート-ホウ酸化合物、アリールアルキルスルホネート-ホウ酸エステル化合物を用いることにより、繰り返し単位の向きやシーケンスを制御した高分子化合物を製造する方法が挙げられる。

【0214】

有機溶媒としては、用いる化合物や反応によっても異なるが、一般に副反応を抑制するために、用いる溶媒は十分に脱酸素処理を施し、不活性雰囲気化で反応を進行させることが好ましい。また、同様に脱水処理を行うことが好ましい。但し、Suzukiカップリング反応のような水との2相系での反応の場合にはその限りではない。

【0215】

溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサンなどの飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレンなどの不飽和炭化水素、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、クロロブタン、ブromoブタン、クロロペンタン、ブromoペンタン、クロロヘキサン、ブromoヘキサン、クロロシクロヘキサン、ブromoシクロヘキサンなどのハロゲン化飽和炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンなどのハロゲン化不飽和炭化水素、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、*t*-ブチルアルコールなどのアルコール類、蟻酸、酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチル-*t*-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサンなどのエーテル類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、ピリジンなどのアミン類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N-メチルモルホリンオキシドなどのアミド類などが例示され、単一溶媒、またはこれらの混合溶媒を用いてもよい。これらの中で、エーテル類が好ましく、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルがさらに好ましい。

【0216】

反応させるために適宜アルカリや適当な触媒を添加する。これらは用いる反応に応じて選択すればよい。該アルカリまたは触媒は、反応に用いる溶媒に十分に溶解するものが好ましい。アルカリまたは触媒を混合する方法としては、反応液をアルゴンや窒素などの不活性雰囲気下で攪拌しながらゆっくりとアルカリまたは触媒の溶液を添加するか、逆にアルカリまたは触媒の溶液に反応液をゆっくりと添加する方法が例示される。

【0217】

本発明の高分子化合物を高分子LED等に用いる場合、その純度が発光特性等の素子の性能に影響を与えるため、重合前のモノマーを蒸留、昇華精製、再結晶等の方法で精製したのちに重合することが好ましい。また重合後、再沈精製、クロマトグラフィーによる分別等の純化処理をすることが好ましい。

【0218】

本発明の高分子化合物の原料として有用な(14)、(14-1)、(14-2)、(14-3)、(14-4)、(14B)、(14-5)、(14-6)、(14-7)、および(26)の中で Y_t 、 Y_u 、 Y_{t1} 、 Y_{u1} 、 Y_{t2} 、 Y_{u2} 、 Y_{t3} 、 Y_{u3} 、 Y_{t4} および Y_{u4} がハロゲンを示すのものは、例えばカップリング反応、閉環反応等を用いて(14-1)、(14-2)、(14-3)、(14-4)、(14-5)、(14-6)、(14-7)、および(26)の Y_t 、 Y_u 、 Y_{t1} 、 Y_{u1} 、 Y_{t2} 、 Y_{u2} 、 Y_{t3} 、 Y_{u3} 、 Y_{t4} および Y_{u4} を水素原子に置き換えた構造の化合物を合成した後に、例えば、塩素、臭素、ヨウ素、N-クロロスクシンイミド、N-ブロモスクシンイミド、ベンジルトリメチルアンモニウムトリブロミド等の種々のハロゲン化試剤によりハロゲン化することによって得られる。

【0219】

また、本発明の高分子化合物の原料として有用な(14)、(14-1)、(14-2)、(14-3)、(14-4)、(14B)、(14-5)、(14-6)、(14-7)、および(26)の中で、 Y_t 、 Y_u 、 Y_{t1} 、 Y_{u1} 、 Y_{t2} 、 Y_{u2} 、 Y_{t3} 、 Y_{u3} 、 Y_{t4} および Y_{u4} がアルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、またはアリールアルキルスルホネート基を示すのものは、例えば、それぞれ、アルコキシ基等の水酸基へ誘導可能な官能基をもつ化合物をカップリング反応、閉環反応等に供して、(14)、(14-1)、(14-2)、(14-3)、(14-4)、(14B)、(14-5)、(14-6)、(14-7)、および(26)の Y_t 、 Y_u 、 Y_{t1} 、 Y_{u1} 、 Y_{t2} 、 Y_{u2} 、 Y_{t3} 、 Y_{u3} 、 Y_{t4} および Y_{u4} をアルコキシ基等の水酸基へ誘導可能な官能基に置き換えた化合物を合成した後に、例えば三臭化ホウ素等により脱アルキル化試剤を用いるなどの種々の反応により、 Y_t 、 Y_u 、 Y_{t1} 、 Y_{u1} 、 Y_{t2} 、 Y_{u2} 、 Y_{t3} 、 Y_{u3} 、 Y_{t4} および Y_{u4} を水酸基に置き換えた化合物を合成し、ついで、例えば、種々のスルホンクロライド、スルホン酸無水物等により水酸基をスルホン化することにより得られる。

【0220】

また、本発明の高分子化合物の原料として有用な(14)、(14-1)、(14-2)、(14-3)、(14-4)、(14B)、(14-5)、(14-6)、(14-7)、および(26)の中で、 Y_t 、 Y_u 、 Y_{t1} 、 Y_{u1} 、 Y_{t2} 、 Y_{u2} 、 Y_{t3} 、 Y_{u3} 、 Y_{t4} および Y_{u4} がホウ酸基、またはホウ酸エステル基を示すのものは、前記の方法等により、(14)、(14-1)、(14-2)、(14-3)、(14-4)、(14B)、(14-5)、(14-6)、(14-7)、および(26)の Y_t 、 Y_u 、 Y_{t1} 、 Y_{u1} 、 Y_{t2} 、 Y_{u2} 、 Y_{t3} 、 Y_{u3} 、 Y_{t4} および Y_{u4} をハロゲン原子に置き換えた化合物を合成した後に、アルキルリチウム、金属マグネシウム等を作用させ、さらにホウ酸トリメチルによりホウ酸化することにより、ハロゲン原子をホウ酸基に変換すること、および、ホウ酸化した後に、アルコールを作用させてホウ酸エステル化することにより得られる。また、前記の方法等により、(14)、(14-1)、(14-2)、(14-3)、(14-4)、(14B)、(14-5)、(14-6)、(14-7)、および(26)の Y_t 、 Y_u 、 Y_{t1} 、 Y_{u1} 、 Y_{t2} 、 Y_{u2} 、 Y_{t3} 、 Y_{u3} 、 Y_{t4} および Y_{u4} をハロゲン、トリフルオロメタンスルホネート基等に置き換えた化合物を合成し、ついで、非特許文献[Journal of Organic Chemistry, 1995, 60, 7508-7510, Tetrahedron Letters, 1997, 28(19), 3447-3450]等に記載の方法により、ホウ酸エステル化することにより得られる。

本発明の高分子化合物の中では、ニッケルゼロ価錯体により重合する方法により製造されたものが、寿命特性の観点から好ましい。

【0221】

次に本発明の高分子化合物の用途について説明する。

本発明の高分子化合物は、通常は、固体状態で蛍光または燐光を発し、高分子発光体(高分子量の発光材料)として用いることができる。

また、該高分子化合物は優れた電荷輸送能を有しており、高分子LED用材料や電荷輸送材料として好適に用いることができる。該高分子発光体を用いた高分子LEDは低電圧、高効率で駆動できる高性能の高分子LEDである。従って、該高分子LEDは液晶ディスプレイ

プレイのバックライト、または照明用としての曲面状や平面状の光源、セグメントタイプの表示素子、ドットマトリックスのフラットパネルディスプレイ等の装置に好ましく使用できる。

また、本発明の高分子化合物はレーザー用色素、有機太陽電池用材料、有機トランジスタ用の有機半導体、導電性薄膜、有機半導体薄膜などの伝導性薄膜用材料としても用いることができる。

さらに、蛍光や燐光を発する発光性薄膜材料としても用いることができる。

【0222】

次に、本発明の高分子LEDについて説明する。

本発明の高分子LEDは、陽極および陰極からなる電極間に、有機層を有し、該有機層が本発明の高分子化合物を含むことを特徴とする。

有機層（有機物を含む層）は、発光層、正孔輸送層、電子輸送層等のいずれであってもよいが、有機層が発光層であることが好ましい。

【0223】

ここに、発光層とは、発光する機能を有する層をいい、正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する層をいい、電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する層をいう。なお、電子輸送層と正孔輸送層を総称して電荷輸送層と呼ぶ。発光層、正孔輸送層、電子輸送層は、それぞれ独立に2層以上用いてもよい。

【0224】

有機層が発光層である場合、有機層である発光層がさらに正孔輸送性材料、電子輸送性材料または発光性材料を含んでいてもよい。ここで、発光性材料とは、蛍光および／または燐光を示す材料のことをさす。

本発明の高分子化合物と正孔輸送性材料と混合する場合には、その混合物全体に対して、正孔輸送性材料の混合割合は1wt%～80wt%であり、好ましくは5wt%～60wt%である。本発明の高分子材料と電子輸送性材料を混合する場合には、その混合物全体に対して電子輸送性材料の混合割合は1wt%～80wt%であり、好ましくは5wt%～60wt%である。さらに、本発明の高分子化合物と発光性材料を混合する場合にはその混合物全体に対して発光性材料の混合割合は1wt%～80wt%であり、好ましくは5wt%～60wt%である。本発明の高分子化合物と発光性材料、正孔輸送性材料および／または電子輸送性材料を混合する場合にはその混合物全体に対して発光性材料の混合割合は1wt%～50wt%であり、好ましくは5wt%～40wt%であり、正孔輸送性材料と電子輸送性材料はそれらの合計で1wt%～50wt%であり、好ましくは5wt%～40wt%であり、本発明の高分子化合物の含有量は99wt%～20wt%である。

【0225】

混合する正孔輸送性材料、電子輸送性材料、発光性材料は公知の低分子化合物、三重項発光錯体、または高分子化合物が使用できるが、高分子化合物を用いることが好ましい。

高分子化合物の正孔輸送性材料、電子輸送性材料および発光性材料としては、WO99/13692、WO99/48160、GB2340304A、WO00/53656、WO01/19834、WO00/55927、GB2348316、WO00/46321、WO00/06665、WO99/54943、WO99/54385、US5777070、WO98/06773、WO97/05184、WO00/35987、WO00/53655、WO01/34722、WO99/24526、WO00/22027、WO00/22026、WO98/27136、US573636、WO98/21262、US5741921、WO97/09394、WO96/29356、WO96/10617、EP0707020、WO95/07955、特開平2001-181618、特開平2001-123156、特開平2001-3045、特開平2000-351967、特開平2000-303066、特開平2000-299189、特開平2000-252065、特開平2000-136379、特開平2000-104057、特開平2000-80167、特開平10-324870、特開平10-114891

tt. (1999), 75(1), 4, Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. (2001), 4105(Organic Light-Emitting Materials and Devices I V), 119, J. Am. Chem. Soc., (2001), 123, 4304, Appl. Phys. Lett., (1997), 71(18), 2596, Syn. Met., (1998), 94(1), 103, Syn. Met., (1999), 99(2), 1361, Adv. Mater., (1999), 11(10), 852, Jpn. J. Appl. Phys., 34, 1883 (1995)などに記載されている。

【0231】

本発明の組成物は、正孔輸送材料、電子輸送材料、発光材料から選ばれる少なくとも1種類の材料と本発明の高分子化合物を含有し、発光材料や電荷輸送材料として用いることができる。

その正孔輸送材料、電子輸送材料、発光材料から選ばれる少なくとも1種類の材料と本発明の高分子化合物の含有比率は、用途に応じて決めればよいが、発光材料の用途の場合は、上記の発光層におけると同じ含有比率が好ましい。

【0232】

本発明の別の実施態様としては、本発明の高分子化合物(式(1)で示される繰り返し単位を含む高分子化合物)を2種類以上含む高分子組成物が例示される。

具体的には、前記式(1)で示される繰り返し単位を含む高分子化合物を2種類以上含み、該高分子化合物の合計量が全体の50重量%以上である高分子組成物が、高分子LEDの発光材料として用いた場合に、発光効率、寿命特性などの点で優れており、好ましい。より好ましくは、該高分子化合物の合計量は全体の70重量%以上である。該高分子組成物において、好ましい例としては、前記式(1)で示される繰り返し単位のみからなる高分子化合物1種類以上と、前記式(1)で示される繰り返し単位を50モル%以上含む共重合体1種類以上とを含む高分子組成物である。該共重合体が、前記式(1)で示される繰り返し単位を70モル%以上含むことが、発光効率、寿命特性などの点で、より好ましい。

また、別の好ましい例としては、前記式(1)で示される繰り返し単位を50モル%以上含む共重合体を2種類以上含み、該共重合体は、互いに異なる繰り返し単位も含む、高分子組成物が好ましい。少なくとも1種類の該共重合体が、前記式(1)で示される繰り返し単位を70モル%以上含むことが、発光効率、寿命特性などの点でより好ましい。さらに、別の好ましい例としては、前記式(1)で示される繰り返し単位を50モル%以上含む共重合体を2種類以上含み、該共重合体は、互いに共重合比は異なっているが、同一の繰り返し単位の組み合わせからなる、高分子組成物が好ましい。少なくとも1種類の該共重合体が、前記式(1)で示される繰り返し単位を70モル%以上含むことが、発光効率、寿命特性などの点で、より好ましい。

あるいは、別の好ましい例としては、前記式(1)で示される繰り返し単位のみからなる高分子化合物を2種類以上含む高分子組成物が好ましい。

より好ましい高分子組成物の例としては、上記例で示された高分子組成物に含まれる少なくとも1種類の高分子化合物が、前記式(1)で示される繰り返し単位を50モル%以上含む共重合体であり、前記式(13)で示される繰り返し単位も含み、かつ前記式(1)で示される繰り返し単位と、前記式(13)で示される繰り返し単位とのモル比が、99:1~50:50となる高分子組成物である。該モル比が、98:2~70:30であることが、発光効率、寿命特性などの点で、より好ましい。

また、別のより好ましい高分子組成物の例としては、前記式(1)で示される繰り返し単位のみからなる高分子化合物1種類以上と、前記式(1)で示される繰り返し単位を50モル%以上含む共重合体1種類以上とを含む高分子組成物であり、該共重合体は、前記式(1)で示される繰り返し単位と、前記式(13)で示される繰り返し単位とからなり、かつ前記式(1)で示される繰り返し単位と前記式(13)で示される繰り返し単位とのモル比が90:10~50:50である、高分子組成物である。該モル比が、85:15~60:40であることが、発光効率、寿命特性などの点で、より好ましい。

【0233】

本発明の高分子化合物を高分子組成物として用いる場合、溶解性の観点や発光効率や寿命

特性等の素子特性の観点から、前記式(1)で示される繰り返し単位は、前記式(1-1)で示される繰り返し単位または式(1-2)で示される繰り返し単位から選ばれることが好ましく、式(1-1)で示される繰り返し単位である場合がより好ましく、式(1-1)においてaおよびbが0の場合がさらに好ましく、 R_{w1} と R_{x1} がアルキル基の場合がより好ましく、該アルキル基の炭素数が3以上である場合がさらに好ましく、前記式(16)で示される繰り返し単位である場合がより好ましい。また、前記式(13)で示される繰り返し単位は、前記式(134)で示される繰り返し単位もしくは式(137)で示される繰り返し単位であることが好ましく、前記式(17)で示される繰り返し単位もしくは式(20)で示される繰り返し単位であることがより好ましい。

【0234】

本発明の高分子組成物としては、溶解性の観点や発光効率や寿命特性等の素子特性の観点から、前記式(1)で示される繰り返し単位のみからなる高分子化合物を1種類と、前記式(1)で示される繰り返し単位を50モル%以上含む共重合体を1種類含む高分子組成物、前記式(1)で示される繰り返し単位を50モル%以上含む共重合体であって、互いに共重合比は異なっているが、同一の繰り返し単位の組み合わせからなる共重合体を2種類含む高分子組成物が好ましい。

【0235】

前記式(1)で示される繰り返し単位のみからなる高分子化合物を1種類と、前記式(1)で示される繰り返し単位を50モル%以上含む共重合体を1種類含む高分子組成物としては、溶解性の観点や発光効率や寿命特性等の素子特性の観点から、前記式(1)で示される繰り返し単位のみからなる高分子化合物と前記式(1)で示される繰り返し単位と前記式(13)で示される繰り返し単位からなる高分子化合物を含む高分子組成物が好ましく、前記式(1-1)で示される繰り返し単位のみからなる高分子化合物と前記式(1-1)で示される繰り返し単位と前記式(134)で示される繰り返し単位からなる高分子化合物を含む高分子組成物、前記式(1-1)で示される繰り返し単位のみからなる高分子化合物と前記式(1-1)で示される繰り返し単位と前記式(137)で示される繰り返し単位からなる高分子化合物を含む高分子組成物がより好ましく、前記式(16)で示される繰り返し単位のみからなる高分子化合物と前記式(16)で示される繰り返し単位と前記式(17)で示される繰り返し単位からなる高分子化合物を含む高分子組成物、前記式(16)で示される繰り返し単位のみからなる高分子化合物と前記式(16)で示される繰り返し単位と前記式(20)で示される繰り返し単位からなる高分子化合物を含む高分子組成物がさらに好ましく、前記式(16)で示される繰り返し単位のみからなる高分子化合物と前記式(16)で示される繰り返し単位と前記式(17)で示される繰り返し単位からなる高分子化合物であって前記式(16)で示される繰り返し単位が全繰り返し単位の70モル%以上である高分子化合物を含む高分子組成物、前記式(16)で示される繰り返し単位のみからなる高分子化合物と前記式(16)で示される繰り返し単位と前記式(20)で示される繰り返し単位からなる高分子化合物であって前記式(16)で示される繰り返し単位が全繰り返し単位の70モル%以上である高分子化合物を含む高分子組成物がより好ましい。

【0236】

前記式(1)で示される繰り返し単位を50モル%以上含む共重合体であって、互いに共重合比は異なっているが、同一の繰り返し単位の組み合わせからなる共重合体を2種類含む高分子組成物としては、溶解性の観点や発光効率や寿命特性等の素子特性の観点から、前記式(1)で示される繰り返し単位と前記式(13)で示される繰り返し単位からなる共重合体を2種類含む高分子組成物であって、該共重合体の共重合比は互いに異なるが繰り返し単位の組み合わせは同一である高分子組成物が好ましく、前記式(1-1)で示される繰り返し単位と前記式(134)で示される繰り返し単位からなる共重合体を2種類含む高分子組成物であって、該共重合体の共重合比は互いに異なるが繰り返し単位の組み合わせは同一である高分子組成物、前記式(1-1)で示される繰り返し単位と前記式(137)で示される繰り返し単位からなる共重合体を2種類含む高分子組成物であって、

該共重合体の共重合比は互いに異なるが繰返し単位の組み合わせは同一である高分子組成物がより好ましく、前記式(16)で示される繰返し単位と前記式(17)で示される繰返し単位からなる共重合体を2種類含む高分子組成物であって、該共重合体の共重合比は互いに異なるが繰返し単位の組み合わせは同一である高分子組成物、前記式(16)で示される繰返し単位と前記式(20)で示される繰返し単位からなる共重合体を2種類含む高分子組成物であって、該共重合体の共重合比は互いに異なるが繰返し単位の組み合わせは同一である高分子組成物がさらに好ましい。共重合体の組成比に関しては、溶解性の観点や発光効率や寿命特性等の素子特性の観点から、前記式(1)で示される繰返し単位と前記式(1)で示される繰返し単位以外の繰返し単位のモル比が99:1~90:10である共重合体と前記式(1)で示される繰返し単位と前記式(1)で示される繰返し単位以外の繰返し単位のモル比が80:20~50:50である共重合体を含有する高分子組成物が好ましく、前記式(1)で示される繰返し単位と前記式(1)で示される繰返し単位以外の繰返し単位のモル比が98:2~95:5である共重合体と前記式(1)で示される繰返し単位と前記式(1)で示される繰返し単位以外の繰返し単位のモル比が70:30~60:40である共重合体を含有する高分子組成物がより好ましい。

【0237】

高分子化合物の混合比は、発光効率や寿命特性等の素子特性の観点から、高分子組成物において、前記式(1)で示される繰返し単位と前記式(1)で示される繰返し単位以外の繰返し単位のモル比が99:1~70:30であることが好ましい。

【0238】

前記式(16)で示される繰返し単位のみからなる高分子化合物と前記式(16)で示される繰返し単位と前記式(17)で示される繰返し単位からなる高分子化合物を含む高分子組成物、前記式(16)で示される繰返し単位と前記式(17)で示される繰返し単位からなる共重合体を2種類含む高分子組成物であって、該共重合体の共重合比は互いに異なるが繰返し単位の組み合わせは同一である高分子組成物においては、発光効率や寿命特性等の素子特性の観点から、高分子組成物において、前記式(16)で示される繰返し単位と前記式(17)で示される繰返し単位のモル比が99:1~70:30であるように高分子化合物もしくは共重合体を混合することが好ましく、95:5~80:20であることが好ましく、92:8~85:15であることがさらに好ましい。

【0239】

前記式(16)で示される繰返し単位のみからなる高分子化合物と前記式(16)で示される繰返し単位と前記式(20)で示される繰返し単位からなる高分子化合物を含む高分子組成物、前記式(16)で示される繰返し単位と前記式(20)で示される繰返し単位からなる共重合体を2種類含む高分子組成物であって、該共重合体の共重合比は互いに異なるが繰返し単位の組み合わせは同一である高分子組成物においては、発光効率や寿命特性等の素子特性の観点から、高分子組成物において、前記式(16)で示される繰返し単位と前記式(20)で示される繰返し単位のモル比が99:1~70:30であるように高分子化合物もしくは共重合体を混合することが好ましく、95:5~80:20であることが好ましく、92:8~85:15であることがさらに好ましい。

【0240】

本発明の高分子LEDが有する発光層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、例えば1nmから1μmであり、好ましくは2nm~500nmであり、さらに好ましくは5nm~200nmである。

【0241】

発光層の形成方法としては、例えば、溶液からの成膜による方法が例示される。溶液からの成膜方法としては、スピンコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、

インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。パターン形成や多色の塗分けが容易であるという点で、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の印刷法が好ましい。

【0242】

印刷法等で用いる溶液（インク組成物）としては、少なくとも1種類の本発明の高分子化合物が含有されていればよく、また本発明の高分子化合物以外に正孔輸送材料、電子輸送材料、発光材料、溶媒、安定剤などの添加剤を含んでいてもよい。

該インク組成物中における本発明の高分子化合物の割合は、溶媒を除いた組成物の全重量に対して通常は20wt%～100wt%であり、好ましくは40wt%～100wt%である。

またインク組成物中に溶媒が含まれる場合の溶媒の割合は、組成物の全重量に対して1wt%～99.9wt%であり、好ましくは60wt%～99.5wt%であり、さらに好ましくは80wt%～99.0wt%である。

インク組成物の粘度は印刷法によって異なるが、インクジェットプリント法などインク組成物中が吐出装置を経由するもの場合には、吐出時の目づまりや飛行曲がりを防止するために粘度が25℃において1～20mPa・sの範囲であることが好ましい。

【0243】

本発明の溶液は、発明の高分子化合物の他に、粘度および/または表面張力を調節するための添加剤を含有していても良い。該添加剤としては、粘度を高めるための高分子量の高分子化合物（増粘剤）や貧溶媒、粘度を下げるための低分子量の化合物、表面張力を下げるための界面活性剤などを適宜組み合わせ使用すれば良い。

【0244】

前記の高分子量の高分子化合物としては、本発明の高分子化合物と同じ溶媒に可溶性で、発光や電荷輸送を阻害しないものであれば良い。例えば、高分子量のポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、あるいは本発明の高分子化合物のうち分子量が大きいものなどを用いることができる。重量平均分子量が50万以上が好ましく、100万以上がより好ましい。

貧溶媒を増粘剤として用いることもできる。すなわち、溶液中の固形分に対する貧溶媒を少量添加することで、粘度を高めることができる。この目的で貧溶媒を添加する場合、溶液中の固形分が析出しない範囲で、溶媒の種類と添加量を選択すれば良い。保存時の安定性も考慮すると、貧溶媒の量は、溶液全体に対して50wt%以下であることが好ましく、30wt%以下であることが更に好ましい。

【0245】

また、本発明の溶液は、保存安定性を改善するために、本発明の高分子化合物の他に、酸化防止剤を含有していても良い。酸化防止剤としては、本発明の高分子化合物と同じ溶媒に可溶性で、発光や電荷輸送を阻害しないものであれば良く、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤などが例示される。

【0246】

溶液からの成膜に用いる溶媒としては、正孔輸送性材料を溶解または均一に分散できるものが好ましい。該溶媒としてクロロホルム、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン等の脂肪族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒、エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジメトキシエタン、プロピレングリコール、ジエトキシメタン、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、グリセリン、1,2-ヘキサジオール等の多価アルコールおよびその誘導体、メタノール、エタノール、プロパノール、イソ

プロパノール、シクロヘキサノール等のアルコール系溶媒、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド系溶媒が例示される。また、これらの有機溶媒は、単独で、または複数組み合わせる用いることができる。上記溶媒のうち、ベンゼン環を少なくとも1個以上含む構造を有し、かつ融点が0℃以下、沸点が100℃以上である有機溶媒を1種類以上含むことが好ましい。

【0247】

溶媒の種類としては、溶解性、成膜時の均一性、粘度特性等の観点から、芳香族炭化水素系溶媒、脂肪族炭化水素系溶媒、エステル系溶媒が好ましく、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、n-プロピルベンゼン、i-プロピルベンゼン、n-ブチルベンゼン、i-ブチルベンゼン、s-ブチルベンゼン、アニソール、エトキシベンゼン、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、シクロヘキシルベンゼン、ビスクロヘキシル、シクロヘキセニルシクロヘキサノンが好ましく、キシレン、アニソール、シクロヘキシルベンゼン、ビスクロヘキシルのうち少なくとも1種類を含むことがより好ましい。

【0248】

溶液中の溶媒の種類は、成膜性の観点や素子特性等の観点から、2種類以上であることが好ましく、2～3種類であることがより好ましく、2種類であることがさらに好ましい。

【0249】

溶液中に2種類の溶媒が含まれる場合、そのうちの1種類の溶媒は25℃において固体状態でもよい。成膜性の観点から、1種類の溶媒は沸点が180℃以上の溶媒であり、他の1種類の溶媒は沸点が180℃以下の溶媒であることが好ましく、1種類の溶媒は沸点が200℃以上の溶媒であり、他の1種類の溶媒は沸点が180℃以下の溶媒であることがより好ましい。また、粘度の観点から、2種類の溶媒ともに、60℃において1wt%以上の高分子化合物が溶解することが好ましく、2種類の溶媒のうちの1種類の溶媒には、25℃において1wt%以上の高分子化合物が溶解することが好ましい。

【0250】

溶液中に3種類の溶媒が含まれる場合、そのうちの1～2種類の溶媒は25℃において固体状態でもよい。成膜性の観点から、3種類の溶媒のうちの少なくとも1種類の溶媒は沸点が180℃以上の溶媒であり、少なくとも1種類の溶媒は沸点が180℃以下の溶媒であることが好ましく、3種類の溶媒のうちの少なくとも1種類の溶媒は沸点が200℃以上300℃以下の溶媒であり、少なくとも1種類の溶媒は沸点が180℃以下の溶媒であることがより好ましい。また、粘度の観点から、3種類の溶媒のうちの2種類の溶媒には、60℃において1wt%以上の高分子化合物が溶解することが好ましく、3種類の溶媒のうちの1種類の溶媒には、25℃において1wt%以上の高分子化合物が溶解することが好ましい。

【0251】

溶液中に2種類以上の溶媒が含まれる場合、粘度および成膜性の観点から、最も沸点が高い溶媒が、溶液中の全溶媒の重量の40～90wt%であることが好ましく、50～90wt%であることがより好ましく、65～85wt%であることがさらに好ましい。

【0252】

本発明の溶液としては、アニソールおよびビスクロヘキシルからなる溶液、アニソールおよびシクロヘキシルベンゼンからなる溶液、キシレンおよびビスクロヘキシルからなる溶液、キシレンおよびシクロヘキシルベンゼンからなる溶液が好ましい。

【0253】

高分子化合物の溶媒への溶解性の観点から、溶媒の溶解度パラメータと、高分子化合物の溶解度パラメータとの差が10以下であることを好ましく、7以下であることがより好ましい。

【0254】

溶媒の溶解度パラメータと高分子化合物の溶解度パラメータは、「溶剤ハンドブック

(講談社刊、1976年)」に記載の方法で求めることができる。

【0255】

溶液中に含まれる本発明の高分子化合物は、1種類でも2種類以上でもよく、素子特性等を損なわない範囲で本発明の高分子化合物以外の高分子化合物を含んでいてもよい。

【0256】

溶液中に含まれる本発明の高分子化合物が1種類の場合は、素子特性等の観点から、上記式(1)で示される繰返し単位を1種類と上記式(13)で示される繰返し単位を1種類もしくは2種類含む高分子化合物であることが好ましく、上記式(16)で示される繰返し単位を1種類と上記式(13)で示される繰返し単位を1種類もしくは2種類含む高分子化合物であることがより好ましい。上記式(13)で示される繰返し単位の少なくとも1種類は、上記式(17)もしくは上記式(20)で示される繰返し単位であることが好ましく、上記式(17)で示される繰返し単位であることがより好ましい。

【0257】

溶液中に含まれる本発明の高分子化合物が2種類の場合は、素子特性等の観点から、上記式(1)で示される繰返し単位のみからなる高分子化合物を1種類と上記式(1)で示される繰返し単位を1種類と上記式(13)で示される繰返し単位を1種類含む高分子化合物を1種類含むこと、上記式(1)で示される繰返し単位を1種類と上記式(13)で示される繰返し単位を1種類含む高分子化合物を2種類含むことが好ましく、上記式(16)で示される繰返し単位のみからなる高分子化合物を1種類と上記式(16)で示される繰返し単位を1種類と上記式(17)で示される繰返し単位を1種類含む高分子化合物を1種類含むこと、上記式(16)で示される繰返し単位を1種類と上記式(17)で示される繰返し単位を1種類含む高分子化合物を2種類含むこと、上記式(16)で示される繰返し単位のみからなる高分子化合物を1種類と上記式(16)で示される繰返し単位を1種類と上記式(20)で示される繰返し単位を1種類含む高分子化合物を1種類含むこと、上記式(16)で示される繰返し単位を1種類と上記式(20)で示される繰返し単位を1種類含む高分子化合物を2種類含むことがより好ましく、上記式(16)で示される繰返し単位のみからなる高分子化合物を1種類と上記式(16)で示される繰返し単位を1種類と上記式(17)で示される繰返し単位を1種類含む高分子化合物を1種類含むことがさらに好ましい。

【0258】

本発明の溶液には、水、金属およびその塩を1～1000ppmの範囲で含んでいてもよい。金属としては、具体的にはリチウム、ナトリウム、カルシウム、カリウム、鉄、銅、ニッケル、アルミニウム、亜鉛、クロム、マンガン、コバルト、白金、イリジウム等があげられる。また、珪素、リン、フッ素、塩素、臭素を1～1000ppmの範囲で含んでいてもよい。

【0259】

本発明の溶液を用いて、スピンコート法、キャストイング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等により薄膜を作製することができる。中でも、本発明の溶液をスクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法により成膜する用途に用いることが好ましく、インクジェット法で成膜する用途に用いることがより好ましい。

【0260】

本発明の溶液を用いて薄膜を作製する場合、溶液に含まれる高分子化合物のガラス転移温度が高いため、100℃以上の温度でベークすることが可能であり、130℃の温度でベークしても素子特性の低下が非常に小さい。また、高分子化合物の種類によっては、160℃以上の温度でベークすることも可能である。

【0261】

本発明の溶液を用いて作製できる薄膜としては、発光性薄膜、導電性薄膜、有機半導体が例示される。

【0262】

本発明の発光性薄膜は、素子の輝度や発光電圧等の観点から、発光の量子収率が50%以上であることが好ましく、60%以上であることがより好ましい。

【0263】

本発明の導電性薄膜は、表面抵抗が $1\text{ K}\Omega/\square$ 以下であることが好ましい。

【0264】

本発明の有機半導体薄膜は、電子移動度または正孔移動度のいずれか大きいほうが、 $10^{-5}\text{ cm}^2/\text{V}/\text{秒}$ 以上であることが好ましい。

【0265】

本発明の高分子発光素子は、素子の輝度等の観点から陽極と陰極との間に3.5V以上の電圧を印加したときの最大外部量子収率が1%以上であることが好ましく、1.5%以上がより好ましい。

【0266】

また、本発明の高分子LEDとしては、陰極と発光層との間に、電子輸送層を設けた高分子LED、陽極と発光層との間に、正孔輸送層を設けた高分子LED、陰極と発光層との間に、電子輸送層を設け、かつ陽極と発光層との間に、正孔輸送層を設けた高分子LED等が挙げられる。

【0267】

例えば、具体的には、以下のa)～d)の構造が例示される。

- a) 陽極／発光層／陰極
- b) 陽極／正孔輸送層／発光層／陰極
- c) 陽極／発光層／電子輸送層／陰極
- d) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

(ここで、／は各層が隣接して積層されていることを示す。以下同じ。)

【0268】

本発明の高分子LEDとしては、本発明の高分子化合物が正孔輸送層および／または電子輸送層に含まれているものも含む。

本発明の高分子化合物が正孔輸送層に用いられる場合には、本発明の高分子化合物が正孔輸送性基を含む高分子化合物であることが好ましく、その具体例としては、芳香族アミンとの共重合体、スチルベンとの共重合体などが例示される。

また、本発明の高分子化合物が電子輸送層に用いられる場合には、本発明の高分子化合物が電子輸送性基を含む高分子化合物であることが好ましく、その具体例としては、オキサジアゾールとの共重合体、トリアゾールとの共重合体、キノリンとの共重合体、キノキサリンとの共重合体、ベンゾチアジアゾールとの共重合体などが例示される。

【0269】

本発明の高分子LEDが正孔輸送層を有する場合、使用される正孔輸送性材料としては、ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、ピラゾリン誘導体、アリアルアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリピロールもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、またはポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体などが例示される。

【0270】

具体的には、該正孔輸送性材料として、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

【0271】

これらの中で、正孔輸送層に用いる正孔輸送性材料として、ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミン化合物基を有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、またはポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体等の高分子正孔輸送性材料が好ましく、さらに好ましくはポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体である。

【0272】

また、低分子化合物の正孔輸送性材料としてはピラゾリン誘導体、アリアルアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体が例示される。低分子の正孔輸送性材料の場合には、高分子バインダーに分散させて用いることが好ましい。

【0273】

混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また可視光に対する吸収が強くないものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、ポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサン等が例示される。

【0274】

ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体は、例えばビニルモノマーからカチオン重合またはラジカル重合によって得られる。

【0275】

ポリシランもしくはその誘導体としては、ケミカル・レビュー(Chem. Rev.)第89巻、1359頁(1989年)、英国特許GB2300196号公開明細書に記載の化合物等が例示される。合成方法もこれらに記載の方法を用いることができるが、特にキッピング法が好適に用いられる。

【0276】

ポリシロキサンもしくはその誘導体は、シロキサン骨格構造には正孔輸送性がほとんどないので、側鎖または主鎖に上記低分子正孔輸送性材料の構造を有するものが好適に用いられる。特に正孔輸送性の芳香族アミンを側鎖または主鎖に有するものが例示される。

【0277】

正孔輸送層の成膜の方法に制限はないが、低分子正孔輸送性材料では、高分子バインダーとの混合溶液からの成膜による方法が例示される。また、高分子正孔輸送性材料では、溶液からの成膜による方法が例示される。

【0278】

溶液からの成膜に用いる溶媒としては、正孔輸送性材料を溶解または均一に分散できるものが好ましい。該溶媒としてクロロホルム、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン等の脂肪族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒、エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジメトキシエタン、プロピレングリコール、ジエトキシメタン、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、グリセリン、1,2-ヘキサジオール等の多価アルコールおよびその誘導体、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、シクロヘキサノール等のアルコール系溶媒、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド等のア

ミド系溶媒が例示される。また、これらの有機溶媒は、単独で、または複数組み合わせる用いることができる。

【0279】

溶液からの成膜方法としては、溶液からのスピンコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0280】

正孔輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該正孔輸送層の膜厚としては、例えば1 nmから1 μ mであり、好ましくは2 nm～500 nmであり、さらに好ましくは5 nm～200 nmである。

【0281】

本発明の高分子LEDが電子輸送層を有する場合、使用される電子輸送性材料としては公知のものが使用でき、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンもしくはその誘導体、ベンゾキノロンもしくはその誘導体、ナフトキノロンもしくはその誘導体、アントラキノロンもしくはその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタンもしくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレンもしくはその誘導体、ジフェノキノロン誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリンもしくはその誘導体、ポリキノキサリンもしくはその誘導体、ポリフルオレンもしくはその誘導体等が例示される。

【0282】

具体的には、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

【0283】

これらのうち、オキサジアゾール誘導体、ベンゾキノロンもしくはその誘導体、アントラキノロンもしくはその誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリンもしくはその誘導体、ポリキノキサリンもしくはその誘導体、ポリフルオレンもしくはその誘導体が好ましく、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、ベンゾキノロン、アントラキノロン、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ポリキノリンがさらに好ましい。

【0284】

電子輸送層の成膜法としては特に制限はないが、低分子電子輸送性材料では、粉末からの真空蒸着法、または溶液もしくは熔融状態からの成膜による方法が、高分子電子輸送材料では溶液または熔融状態からの成膜による方法がそれぞれ例示される。溶液または熔融状態からの成膜時には、上記の高分子バインダーを併用してもよい。

【0285】

溶液からの成膜に用いる溶媒としては、電子輸送材料および／または高分子バインダーを溶解または均一に分散できるものが好ましい。該溶媒としてクロロホルム、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン等の脂肪族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒、エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジメトキシエタン、プロピレ

ングリコール、ジエトキシメタン、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、グリセリン、1, 2-ヘキサジオール等の多価アルコールおよびその誘導体、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、シクロヘキサノール等のアルコール系溶媒、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド等のアミド系溶媒が例示される。また、これらの有機溶媒は、単独で、または複数組み合わせ用いることができる。

【0286】

溶液または熔融状態からの成膜方法としては、スピコート法、キャストイング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0287】

電子輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該電子輸送層の膜厚としては、例えば1 nmから1 μ mであり、好ましくは2 nm~500 nmであり、さらに好ましくは5 nm~200 nmである。

【0288】

また、電極に隣接して設けた電荷輸送層のうち、電極からの電荷注入効率を改善する機能を有し、素子の駆動電圧を下げる効果を有するものは、特に電荷注入層（正孔注入層、電子注入層）と一般に呼ばれることがある。

【0289】

さらに電極との密着性向上や電極からの電荷注入の改善のために、電極に隣接して前記の電荷注入層又は膜厚2 nm以下の絶縁層を設けてもよく、また、界面の密着性向上や混合の防止等のために電荷輸送層や発光層の界面に薄いバッファ層を挿入してもよい。

積層する層の順番や数、および各層の厚さについては、発光効率や素子寿命を勘案して適宜用いることができる。

【0290】

本発明において、電荷注入層（電子注入層、正孔注入層）を設けた高分子LEDとしては、陰極に隣接して電荷注入層を設けた高分子LED、陽極に隣接して電荷注入層を設けた高分子LEDが挙げられる。

例えば、具体的には、以下のe)~p)の構造が挙げられる。

- e) 陽極／正孔注入層／発光層／陰極
- f) 陽極／発光層／電子注入層／陰極
- g) 陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極
- h) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／陰極
- i) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極
- j) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極
- k) 陽極／正孔注入層／発光層／電子輸送層／陰極
- l) 陽極／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極
- m) 陽極／正孔注入層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極
- n) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- o) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極
- p) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極

【0291】

本発明の高分子LEDとしては、前述のとおり、本発明の高分子化合物が正孔輸送層および／または電子輸送層に含まれているものも含む。

また、本発明の高分子LEDとしては、本発明の高分子化合物が正孔注入層および／または電子注入層に含まれているものも含む。本発明の高分子化合物が正孔注入層に用いられる場合には、電子受容性化合物と同時に用いられることが好ましい。また、本発明の高

子化合物が電子輸送層に用いられる場合には、電子供与性化合物と同時に用いられることが好ましい。ここで、同時に用いるためには、混合、共重合、側鎖としての導入などの方法がある。

【0292】

電荷注入層の具体的な例としては、導電性高分子を含む層、陽極と正孔輸送層との間に設けられ、陽極材料と正孔輸送層に含まれる正孔輸送性材料との中間の値のイオン化ポテンシャルを有する材料を含む層、陰極と電子輸送層との間に設けられ、陰極材料と電子輸送層に含まれる電子輸送性材料との中間の値の電子親和力を有する材料を含む層などが例示される。

【0293】

上記電荷注入層が導電性高分子を含む層の場合、該導電性高分子の電気伝導度は、 10^{-5} S/cm 以上 10^3 以下であることが好ましく、発光画素間のリーク電流を小さくするためには、 10^{-5} S/cm 以上 10^2 以下がより好ましく、 10^{-5} S/cm 以上 10^1 以下がさらに好ましい。

【0294】

上記電荷注入層が導電性高分子を含む層の場合、該導電性高分子の電気伝導度は、 10^{-5} S/cm 以上 10^3 S/cm 以下であることが好ましく、発光画素間のリーク電流を小さくするためには、 10^{-5} S/cm 以上 10^2 S/cm 以下がより好ましく、 10^{-5} S/cm 以上 10^1 S/cm 以下がさらに好ましい。

通常は該導電性高分子の電気伝導度を 10^{-5} S/cm 以上 10^3 以下とするために、該導電性高分子に適量のイオンをドーピングする。

【0295】

ドーピングするイオンの種類は、正孔注入層であればアニオン、電子注入層であればカチオンである。アニオンの例としては、ポリスチレンスルホン酸イオン、アルキルベンゼンスルホン酸イオン、樟脳スルホン酸イオンなどが例示され、カチオンの例としては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンなどが例示される。

電荷注入層の膜厚としては、例えば $1 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ であり、 $2 \text{ nm} \sim 50 \text{ nm}$ が好ましい。

【0296】

電荷注入層に用いる材料は、電極や隣接する層の材料との関係で適宜選択すればよく、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリピロールおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体、ポリキノリンおよびその誘導体、ポリキノキサリンおよびその誘導体、芳香族アミン構造を主鎖または側鎖に含む重合体などの導電性高分子、金属フタロシアニン（銅フタロシアニンなど）、カーボンなどが例示される。

【0297】

膜厚 2 nm 以下の絶縁層は電荷注入を容易にする機能を有するものである。上記絶縁層の材料としては、金属フッ化物、金属酸化物、有機絶縁材料等が挙げられる。膜厚 2 nm 以下の絶縁層を設けた高分子LEDとしては、陰極に隣接して膜厚 2 nm 以下の絶縁層を設けた高分子LED、陽極に隣接して膜厚 2 nm 以下の絶縁層を設けた高分子LEDが挙げられる。

【0298】

具体的には、例えば、以下のq)～ab)の構造が挙げられる。

- q) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／発光層／陰極
- r) 陽極／発光層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- s) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／発光層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- t) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／陰極
- u) 陽極／正孔輸送層／発光層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- v) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極

極

- w) 陽極／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／発光層／電子輸送層／陰極
- x) 陽極／発光層／電子輸送層／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／陰極
- y) 陽極／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／発光層／電子輸送層／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／陰極
- z) 陽極／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- a a) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／陰極
- a b) 陽極／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／陰極

本発明の高分子 L E D は、上記 a) ～ a b) に例示した素子構造において、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層のうちのいずれかに、本発明の高分子化合物を含むものがあげられる。

【0 2 9 9】

本発明の高分子 L E D を形成する基板は、電極を形成し、有機物の層を形成する際に変化しないものであればよく、例えばガラス、プラスチック、高分子フィルム、シリコン基板などが例示される。不透明な基板の場合には、反対の電極が透明または半透明であることが好ましい。

【0 3 0 0】

通常本発明の高分子 L E D が有する陽極および陰極の少なくとも一方が透明または半透明である。陽極側が透明または半透明であることが好ましい。該陽極の材料としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。具体的には、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、およびそれらの複合体であるインジウム・スズ・オキサイド (I T O)、インジウム・亜鉛・オキサイド等からなる導電性ガラスを用いて作成された膜 (N E S A など) や、金、白金、銀、銅等が用いられ、I T O、インジウム・亜鉛・オキサイド、酸化スズが好ましい。作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等が挙げられる。また、該陽極として、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体などの有機の透明導電膜を用いてもよい。

陽極の膜厚は、光の透過性と電気伝導度とを考慮して、適宜選択することができるが、例えば 1 0 n m から 1 0 μ m であり、好ましくは 2 0 n m ～ 1 μ m であり、さらに好ましくは 5 0 n m ～ 5 0 0 n m である。

また、陽極上に、電荷注入を容易にするために、フタロシアニン誘導体、導電性高分子、カーボンなどからなる層、あるいは金属酸化物や金属フッ化物、有機絶縁材料等からなる平均膜厚 2 n m 以下の層を設けてもよい。

【0 3 0 1】

本発明の高分子 L E D で用いる陰極の材料としては、仕事関数の小さい材料が好ましい。例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、スカンジウム、バナジウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、イッテルビウムなどの金属、およびそれらのうち 2 つ以上の合金、あるいはそれらのうち 1 つ以上と、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タングステン、錫のうち 1 つ以上との合金、グラファイトまたはグラファイト層間化合物等が用いられる。合金の例としては、マグネシウム－銀合金、マグネシウム－インジウム合金、マグネシウム－アルミニウム合金、インジウム－銀合金、リチウム－アルミニウム合金、リチウム－マグネシウム合金、リチウム－インジウム合金、カルシウム－アルミニウム合金などが挙げられる。陰極を 2 層以上の積層構造としてもよい。

陰極の膜厚は、電気伝導度や耐久性を考慮して、適宜選択することができるが、例えば 1 0 n m から 1 0 μ m であり、好ましくは 2 0 n m ～ 1 μ m であり、さらに好ましくは 5 0 n m ～ 5 0 0 n m である。

【0302】

陰極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、また金属薄膜を熱圧着するラミネート法等が用いられる。また、陰極と有機物層との間に、導電性高分子からなる層、あるいは金属酸化物や金属フッ化物、有機絶縁材料等からなる平均膜厚 2 nm 以下の層を設けてもよく、陰極作製後、該高分子 LED を保護する保護層を装着していてもよい。該高分子 LED を長期安定的に用いるためには、素子を外部から保護するために、保護層および／または保護カバーを装着することが好ましい。

【0303】

該保護層としては、高分子化合物、金属酸化物、金属フッ化物、金属ホウ化物などを用いることができる。また、保護カバーとしては、ガラス板、表面に低透水率処理を施したプラスチック板などを用いることができ、該カバーを熱効果樹脂や光硬化樹脂で素子基板と貼り合わせて密閉する方法が好適に用いられる。スパーサーを用いて空間を維持すれば、素子がキズつくのを防ぐことが容易である。該空間に窒素やアルゴンのような不活性なガスを封入すれば、陰極の酸化を防止することができ、さらに酸化バリウム等の乾燥剤を該空間内に設置することにより製造工程で吸着した水分が素子にダメージを与えるのを抑制することが容易となる。これらのうち、いずれか 1 つ以上の方策をとることが好ましい。

【0304】

本発明の高分子 LED は面状光源、セグメント表示装置、ドットマトリックス表示装置、液晶表示装置のバックライトとして用いることができる。

本発明の高分子 LED を用いて面状の発光を得るためには、面状の陽極と陰極が重なり合うように配置すればよい。また、パターン状の発光を得るためには、前記面状の発光素子の表面にパターン状の窓を設けたマスクを設置する方法、非発光部の有機物層を極端に厚く形成し実質的に非発光とする方法、陽極または陰極のいずれか一方、または両方の電極をパターン状に形成する方法がある。これらのいずれかの方法でパターンを形成し、いくつかの電極を独立に On/Off できるように配置することにより、数字や文字、簡単な記号などを表示できるセグメントタイプの表示素子が得られる。更に、ドットマトリックス素子とするためには、陽極と陰極をともにストライプ状に形成して直交するように配置すればよい。複数の種類の発光色の異なる高分子蛍光体を塗り分ける方法や、カラーフィルターまたは蛍光変換フィルターを用いる方法により、部分カラー表示、マルチカラー表示が可能となる。ドットマトリックス素子は、パッシブ駆動も可能であるし、TFI などと組み合わせてアクティブ駆動してもよい。これらの表示素子は、コンピュータ、テレビ、携帯端末、携帯電話、カーナビゲーション、ビデオカメラのビューファインダーなどの表示装置として用いることができる。

【0305】

さらに、前記面状の発光素子は、自発光薄型であり、液晶表示装置のバックライト用の面状光源、あるいは面状の照明用光源として好適に用いることができる。また、フレキシブルな基板を用いれば、曲面状の光源や表示装置としても使用できる。

【実施例】

【0306】

以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(数平均分子量および重量平均分子量)

ここで、数平均分子量および重量平均分子量については、GPC (島津製作所製: LC-10Avp) によりポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量を求めた。測定する重合体は、約 0.5 wt % の濃度になるようテトラヒドロフランに溶解させ、GPC に 50 μ L 注入した。GPC の移動相はテトラヒドロフランを用い、0.6 mL/min の流速で流した。カラムは、TSK gel Super HM-H (東ソー製) 2 本と TSK gel Super H2000 (東ソー製) 1 本を直列に繋げた。検出器には示差屈折率検出器 (島津製作所製: RID-10A) を用いた。

【0307】

(蛍光スペクトル)

蛍光スペクトルの測定は以下の方法で行った。重合体の 0.8 wt % トルエンまたはクロロホルム溶液を石英上にスピンコートして重合体の薄膜を作製した。この薄膜を 375 nm の波長で励起し、蛍光分光光度計 (日立製作所 850 もしくは堀場製作所製 Fluorolog) を用いて蛍光スペクトルを測定した。

【0308】

(ガラス転移温度)

ガラス転移温度は DSC (DSC 2920、TA Instruments 製) により求めた。

【0309】

(HPLC 測定)

測定機器: Agilent 1100 LC

測定条件: L-Column ODS、5 μ m、2.1 mm \times 150 mm;

A 液: アセトニトリル、B 液: THF、

グラジエント

B 液:

0% \rightarrow (60min.) \rightarrow 0% \rightarrow (10min.) \rightarrow 100% \rightarrow (10min.) \rightarrow 100%、

サンプル濃度: 5.0 mg/mL (THF 溶液)、

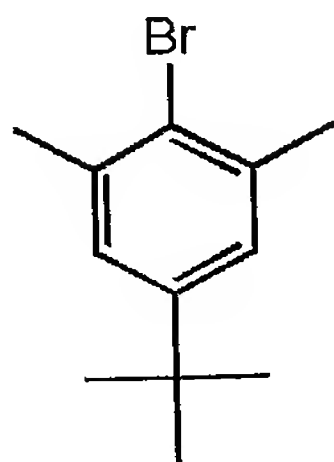
注入量: 1 μ L

検出波長: 350 nm

【0310】

合成例 1

(1-ブロモ-4-tert-ブチル-2,6-ジメチルベンゼンの合成)



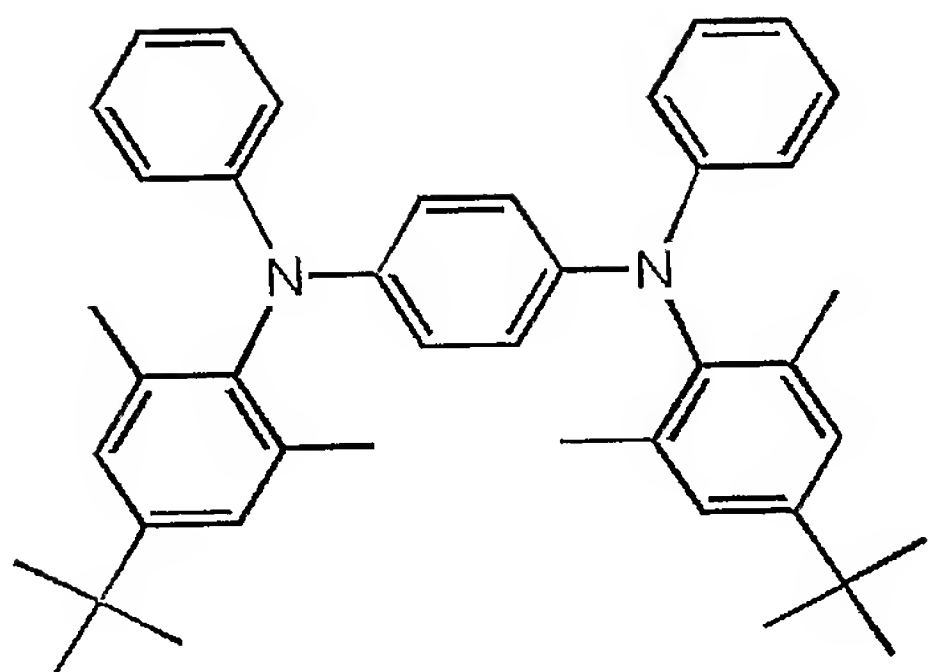
不活性雰囲気下で、500 ml の 3 口フラスコに酢酸 225 g を入れ、5-tert-ブチル-m-キシレン 24.3 g を加えた。続いて臭素 31.2 g を加えた後、15~20°C で 3 時間反応させた。

反応液を水 500 ml に加え析出した沈殿をろ過した。水 250 ml で 2 回洗浄し、白色の固体 34.2 g を得た。

 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz / CDCl_3): δ (ppm) = 1.3 [s, 9H]、2.4 [s, 6H]、7.1 [s, 2H]MS (FD+) M^+ 241

【0311】

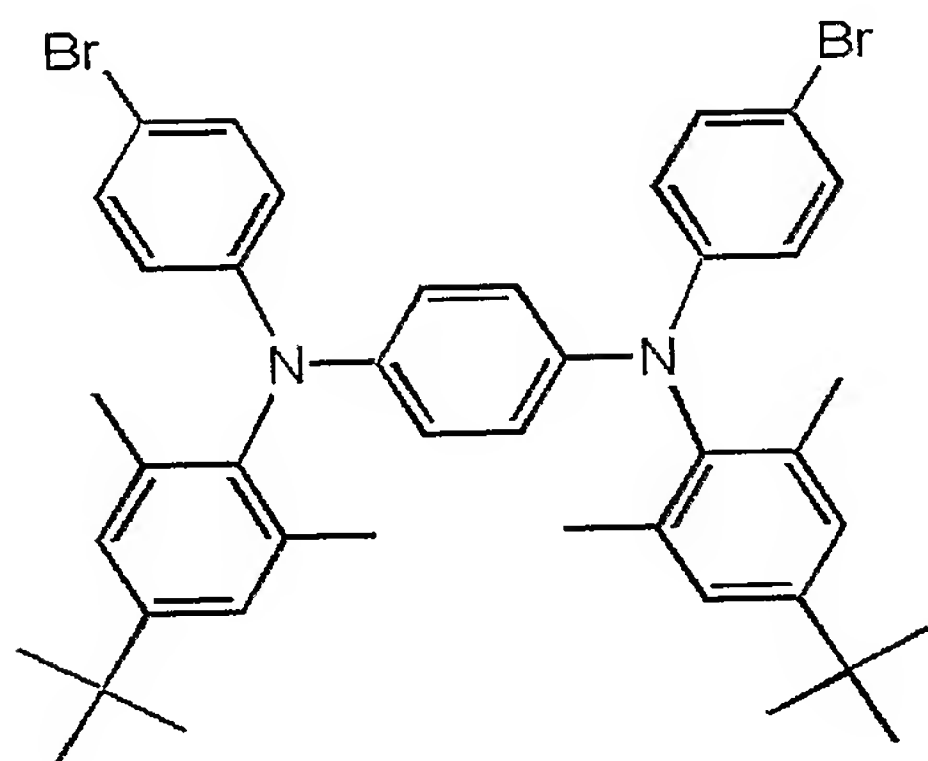
<N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)-1,4-フェニレンジアミンの合成>



不活性雰囲気下で、100 ml の3つ口フラスコに脱気した脱水トルエン 36 ml を入れ、トリ (t-ブチル) ホスフィン 0.63 g を加えた。続いてトリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム 0.41 g、1-ブロモ-4-t-ブチル-2,6-ジメチルベンゼン 9.6 g、t-ブトキシナトリウム 5.2 g、N, N'-ジフェニル-1,4-フェニレンジアミン 4.7 g を加えた後、100℃で3時間反応させた。反応液を飽和食塩水 300 ml に加え、約 50℃に温めたクロロホルム 300 ml で抽出した。溶媒を留去した後、トルエン 100 ml を加えて、固体が溶解するまで加熱、放冷した後、沈殿をろ過し、白色の固体 9.9 g を得た。

【0312】

<N, N'-ビス (4-ブロモフェニル) -N, N'-ビス (4-t-ブチル-2,6-ジメチルフェニル) -1,4-フェニレンジアミンの合成>



不活性雰囲気下で、1000 ml の3つ口フラスコに脱水N, N-ジメチルホルムアミド 350 ml を入れ、N'-ジフェニル-N, N'-ビス (4-t-ブチル-2,6-ジメチルフェニル) -1,4-フェニレンジアミン 5.2 g を溶解した後、氷浴下でN-ブロモスクシンイミド 3.5 g / N, N-ジメチルホルムアミド溶液を滴下し、一昼夜反応させた。

反応液に水 150 ml を加え、析出した沈殿をろ過し、メタノール 50 ml で2回洗浄し白色の固体 4.4 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz / THF-d₈) :

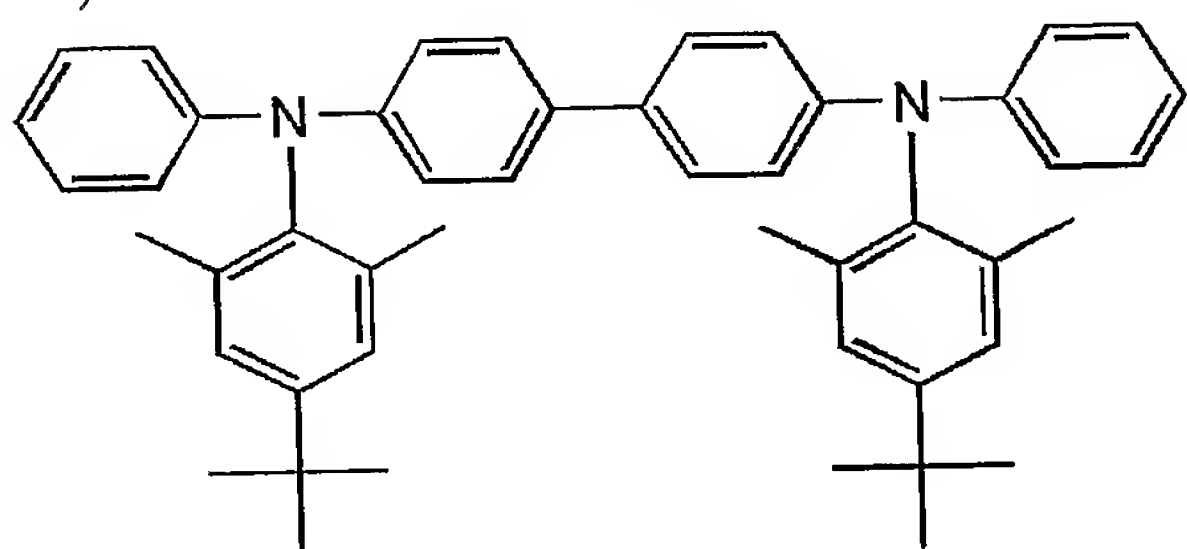
δ (ppm) = 1.3 [s, 18H]、2.0 [s, 12H]、6.6~6.7 [d, 4H]、6.8~6.9 [br, 4H]、7.1 [s, 4H]、7.2~7.3 [d, 4H]

MS (FD⁺) M⁺ 738

【0313】

合成例 2

<N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(4-t-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル)-ベンジジンの合成>

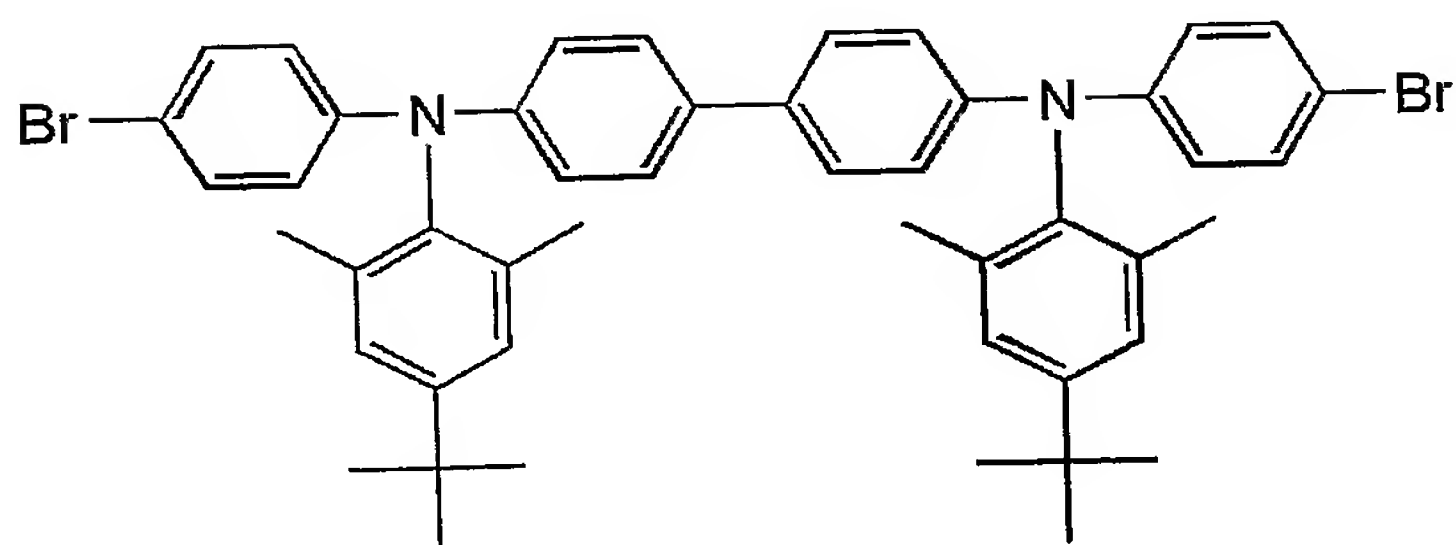


不活性雰囲気下で、300 ml の3つ口フラスコに脱気した脱水トルエン1660 ml を入れ、N, N'-ジフェニルベンジジン275.0 g、4-t-ブチル-2, 6-ジメチルプロモベンゼン449.0 gを加えた。続いてトリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム 7.48 g、t-ブトキシナトリウム196.4 g、を加えた後、トリ(4-ブチル)ホスフィン5.0 gを加えた。その後、105℃で7時間反応させた。

反応液にトルエン2000 mlを加え、セライト濾過し、濾液を水1000 mlで3回洗浄した後、700 mlまで濃縮した。これにトルエン/メタノール(1:1)溶液1600 mlを加え、析出した結晶を濾過し、メタノールで洗浄した。白色の固体479.4 gを得た。

MS (APCI (+)) : (M+H)⁺ 657.4

<N, N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N, N'-ビス(4-t-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル)-ベンジジンの合成>



不活性雰囲気下で、クロロホルム4730 gに、上記N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(4-t-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル)-ベンジジン472.8 gを溶解した後、遮光および氷浴下でN-ブロモスクシンイミド281.8 gを12分割で1時間かけて仕込み、3時間反応させた。

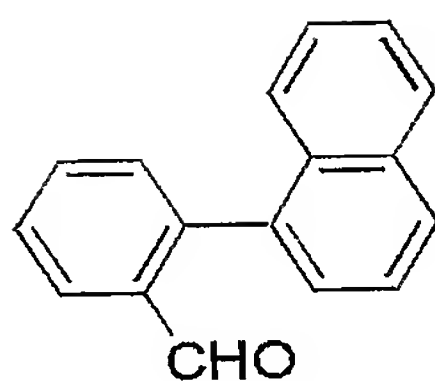
クロロホルム1439 mlを反応液に加え、濾過し、濾液のクロロホルム溶液を5%チオ硫酸ナトリウム2159 mlで洗浄し、トルエンを溶媒留去して白色結晶を得た。得られた白色結晶をトルエン/エタノールで再結晶し、白色結晶678.7 gを得た。

MS (APCI (+)) : (M+H)⁺ 815.2

【0314】

合成例3 <化合物Gの合成>

(化合物Dの合成)



化合物 D

不活性雰囲気下、300 ml 三口フラスコに 1-ナフタレンボロン酸 5.00 g (29 mmol)、2-ブロモベンズアルデヒド 6.46 g (35 mmol)、炭酸カリウム 10.0 g (73 mmol)、トルエン 36 ml、イオン交換水 36 ml を入れ、室温で攪拌しつつ 20 分間アルゴンバブリングした。続いてテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 16.8 mg (0.15 mmol) を入れ、さらに室温で攪拌しつつ 10 分間アルゴンバブリングした。100℃に昇温し、25 時間反応させた。室温まで冷却後、トルエンで有機層を抽出、硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を留去した。トルエン：シクロヘキサン=1：2 混合溶媒を展開溶媒としたシリカゲルカラムで生成することにより、化合物 D 5.18 g (収率 86%) を白色結晶として得た。

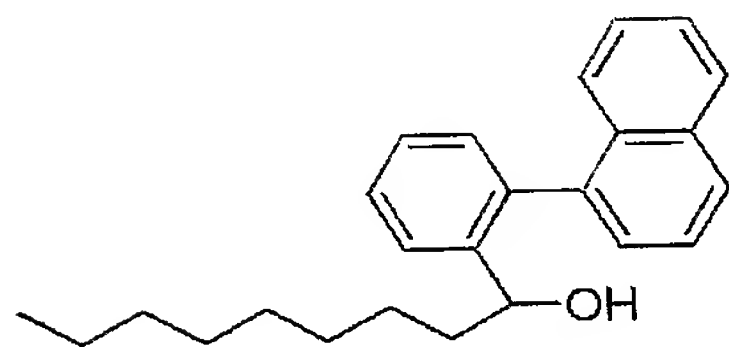
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz / CDCl_3) :

δ 7.39~7.62 (m, 5H)、7.70 (m, 2H)、7.94 (d, 2H)、8.12 (dd, 2H)、9.63 (s, 1H)

MS (APCI (+)) : $(\text{M}+\text{H})^+$ 233

【0315】

(化合物 E の合成)

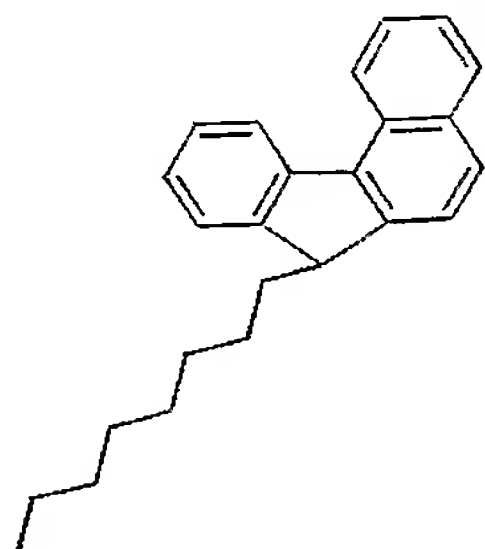


化合物 E

不活性雰囲気下で 300 ml の三口フラスコに化合物 D 8.00 g (34.4 mmol) と脱水 THF 46 ml を入れ、-78℃まで冷却した。続いて n-オクチルマグネシウムブロミド (1.0 mol / 1 THF 溶液) 52 ml を 30 分かけて滴下した。滴下終了後 0℃まで昇温し、1 時間攪拌後、室温まで昇温して 45 分間攪拌した。氷浴して 1 N 塩酸 20 ml を加えて反応を終了させ、酢酸エチルで有機層を抽出、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去した後トルエン：ヘキサン=10：1 混合溶媒を展開溶媒とするシリカゲルカラムで精製することにより、化合物 E 7.64 g (収率 64%) を淡黄色のオイルとして得た。HPLC 測定では 2 本のピークが見られたが、LC-MS 測定では同一の質量数であることから、異性体の混合物であると判断した。

【0316】

(化合物 F の合成)



化合物 F

不活性雰囲気下、500 ml 三口フラスコに化合物 E (異性体の混合物) 5.00 g (

14.4 mmol) と脱水ジクロロメタン 74 ml を入れ、室温で攪拌、溶解させた。続いて、三フッ化ホウ素のエーテラート錯体を室温で 1 時間かけて滴下し、滴下終了後室温で 4 時間攪拌した。攪拌しながらエタノール 125 ml をゆっくりと加え、発熱がおさまったらクロロホルムで有機層を抽出、2 回水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去後、ヘキサンを展開溶媒とするシリカゲルカラムで精製することにより、化合物 F 3.22 g (収率 68%) を無色のオイルとして得た。

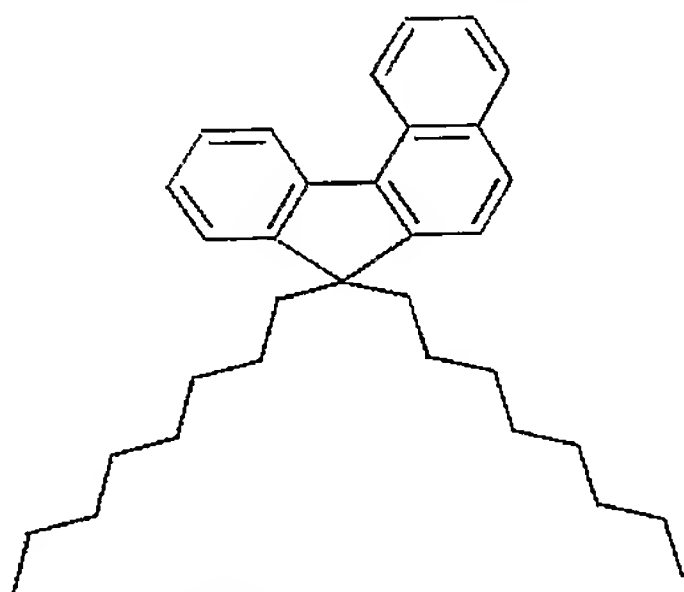
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz / CDCl_3):

δ 0.90 (t, 3H)、1.03~1.26 (m, 14H)、2.13 (m, 2H)、4.05 (t, 1H)、7.35 (dd, 1H)、7.46~7.50 (m, 2H)、7.59~7.65 (m, 3H)、7.82 (d, 1H)、7.94 (d, 1H)、8.35 (d, 1H)、8.75 (d, 1H)

MS (APCI (+)): (M+H)⁺ 329

【0317】

(化合物 G の合成)



化合物 G

不活性雰囲気下 200 ml 三つ口フラスコにイオン交換水 20 ml を入れ、攪拌しながら水酸化ナトリウム 18.9 g (0.47 mol) を少量ずつ加え、溶解させた。水溶液が室温まで冷却した後、トルエン 20 ml、化合物 F 5.17 g (15.7 mmol)、臭化トリブチルアンモニウム 1.52 g (4.72 mmol) を加え、50℃に昇温した。臭化 n-オクチルを滴下し、滴下終了後 50℃で 9 時間反応させた。反応終了後トルエンで有機層を抽出し、2 回水洗し、硫酸ナトリウムで乾燥した。ヘキサンを展開溶媒とするシリカゲルカラムで精製することにより、化合物 G 5.13 g (収率 74%) を黄色のオイルとして得た。

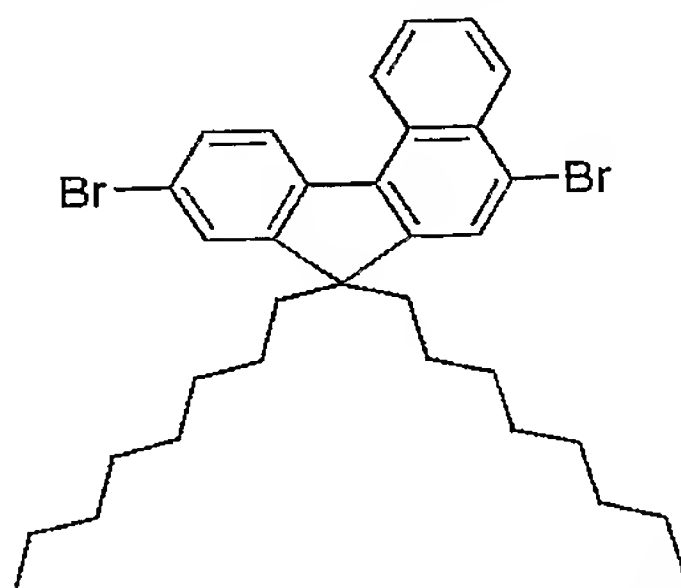
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz / CDCl_3):

δ 0.52 (m, 2H)、0.79 (t, 6H)、1.00~1.20 (m, 22H)、2.05 (t, 4H)、7.34 (d, 1H)、7.40~7.53 (m, 2H)、7.63 (m, 3H)、7.83 (d, 1H)、7.94 (d, 1H)、8.31 (d, 1H)、8.75 (d, 1H)

MS (APCI (+)): (M+H)⁺ 441

【0318】

実施例 1 (化合物 H の合成)



化合物 H

空気雰囲気下、50 ml の三つ口フラスコに化合物 G 4.00 g (9.08 mmol)

と酢酸：ジクロロメタン＝1：1混合溶媒 57 ml を入れ、室温で攪拌、溶解させた。続いて三臭化ベンジルトリメチルアンモニウム 7.79 g (20.0 mmol) を加えて攪拌しつつ、塩化亜鉛を三臭化ベンジルトリメチルアンモニウムが完溶するまで加えた。室温で 20 時間攪拌後、5% 亜硫酸水素ナトリウム水溶液 10 ml を加えて反応を停止し、クロロホルムで有機層を抽出、炭酸カリウム水溶液で 2 回洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。ヘキサンを展開溶媒とするフラッシュカラムで 2 回精製した後、エタノール：ヘキサン＝1：1、続いて 10：1 混合溶媒で再結晶することにより、化合物 H 4.13 g (収率 76%) を白色結晶として得た。

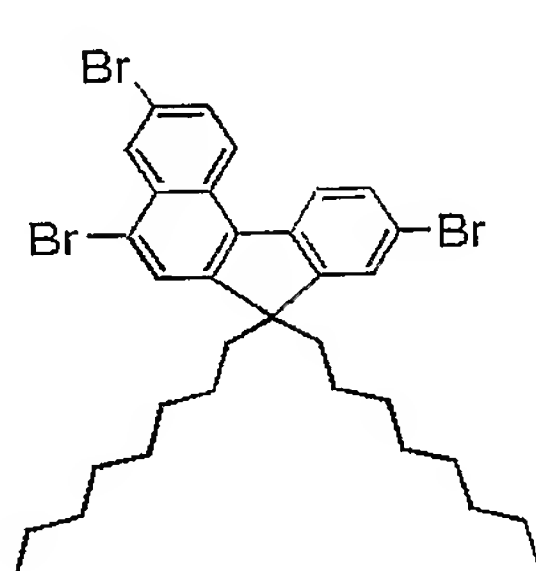
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz / CDCl_3) :

δ 0.60 (m, 2H)、0.91 (t, 6H)、1.01～1.38 (m, 22H)、2.09 (t, 4H)、7.62～7.75 (m, 3H)、7.89 (s, 1H)、8.20 (d, 1H)、8.47 (d, 1H)、8.72 (d, 1H)

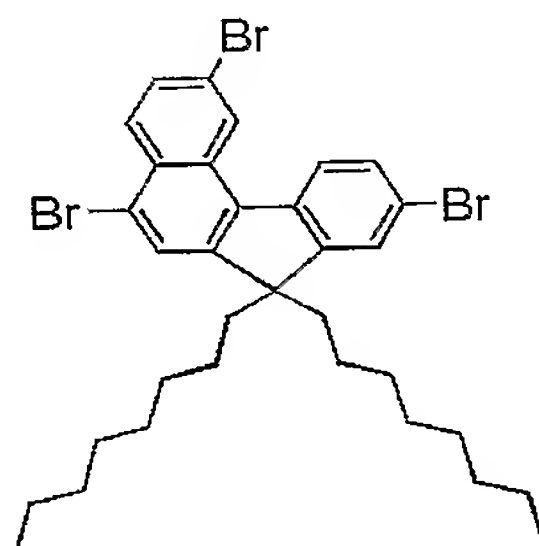
MS (APPI (+)) : (M+H)⁺ 598

【0319】

実施例 57 (混合物 W の合成)



化合物 W-1



化合物 W-2

200ml の二つ口フラスコに化合物 H (5.00g, 8.35mmol) を量り取り、ジムロート冷却管とセプタムを装着し、系内をアルゴン置換した。脱水ジクロロメタンと酢酸の混合溶媒 (1:1) 60ml を入れ、臭素 (1.60g, 10.0mmol) を滴下した。滴下終了後 50～55℃ に加温し、臭素 (6.24g, 40mmol) を滴下しながら 7.5 時間攪拌した。室温まで冷却後チオ硫酸ナトリウム水溶液を加えて反応を停止させ、クロロホルムで有機層を抽出した。炭酸ナトリウム水溶液で洗浄後し、硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒を留去した後得られた固体をシリカゲルカラムで粗精製し、白色の固体を得た (2.1 g)。この化合物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定の結果から生成物したトリブromo体は臭素の置換位置の異なる異性体の混合物であり、異性体比は 51：18 であることを確認した。この固体をヘキサンを展開溶媒とするシリカゲルカラムで精製することにより、白色固体を 0.65g を単離した。

MS (APCI (+)) : 678

化合物 W-1

NMR (CDCl_3) : δ = 0.492 (t, 6H)、0.78～1.26 (m, 24H)、2.00 (t, 4H)、7.53 (s, 1H)、7.50 (d, 1H)、7.75 (d, 1H)、7.81 (s, 1H)、8.06 (d, 1H)、8.51 (d, 1H)、8.56 (s, 1H)

化合物 W-2

δ = 0.49 (t, 6H)、0.79～1.26 (m, 24H)、2.01 (t, 4H)、7.53 (s, 1H)、7.57 (d, 1H)、7.75 (d, 1H)、7.80 (s, 1H)、8.06 (d, 1H)、8.25 (d, 1H)、8.79 (s, 1H)

【0320】

実施例 72

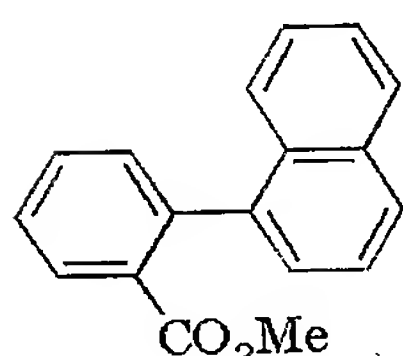
(化合物 X の合成)

アルゴンガスで置換した 10 L セパラブルフラスコにブromo安息香酸メチル 732 g、炭

酸カリウム 1067 g、1-ナフチルボロン酸 552 g を加え、トルエン 4439 ml およ
び水 4528 ml を加えて攪拌した。テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0)
35.8 g を加えてから昇温し、85~90℃で2時間攪拌した。35℃まで冷却後分液
し、水 3900 ml で洗浄した。そのトルエン溶液をシリカゲル 950 g を用いてろ過し、
トルエン 10000 ml で洗浄した。そのトルエン溶液を約 900 g まで濃縮後、ヘキサ
ン 950 ml を加えた。析出した結晶をろ過し、ヘキサン 950 ml で洗浄し、減圧乾燥
することにより白色固体として得た。上記操作を2回行い化合物 X 1501 g を得た。

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃)

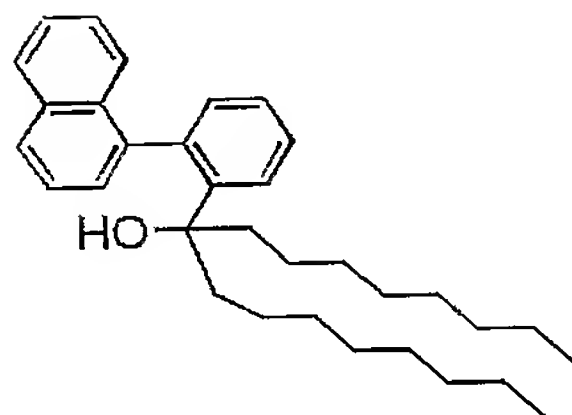
δ 8.03 (1H, d)、7.88 (1H, d)、7.85 (1H, d)、7.62~7.
.56 (1H, m)、7.53~7.30 (7H, m)、3.36 (3H, s)



化合物X

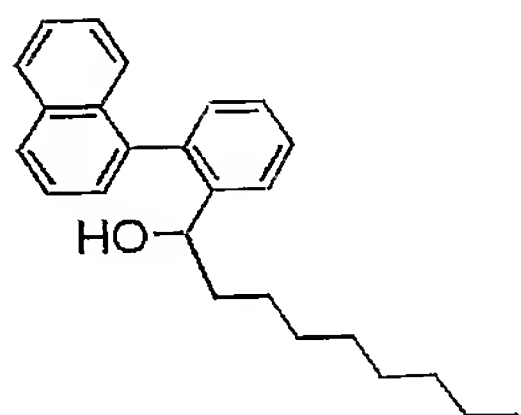
【0321】

(化合物AGの合成)

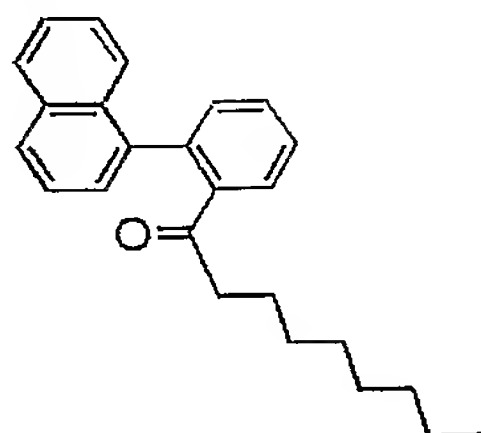


化合物AG

乾燥させた反応容器を窒素置換し、マグネシウム 297 g、THF 150 ml、1-ブ
ロモオクタン 105 g を加え、内温 60℃ に調整しながら攪拌し、1-ブ
ロモオクタン 993 g / THF 10000 ml を内温 60~70℃ に保ちながら 2.5 時間で滴下後、
70℃ で 1 時間攪拌し、30℃ まで冷却することにより Grignard 試薬を調製した。
。窒素置換した別容器に化合物 X 750 g と THF 2300 ml を加え攪拌しながら、こ
れに Grignard 試薬を 20~25℃ で滴下した。滴下終了後 23~25℃ で 2 時間
攪拌し、20℃ で一昼夜放置した。5℃ まで冷却後、1N 塩酸 18.8 mL を 10℃ 以下
で滴下し反応を停止させ、トルエンと水で分液、有機層を抽出し、さらに水洗した。硫酸
マグネシウムで乾燥後、溶媒留去し組成生物を得た。上記操作を2回行い組成生物 226
2 g を得た。HPLC 測定の結果から、上記組成生物は化合物 AG と以下の 2 種類の不純
物 (化合物 E、AG-1) の混合物 (LC 面百値で AG=18.5%、E=55.2%、A
G-1=18.8%) であった。



化合物E



化合物AG-1

【0322】

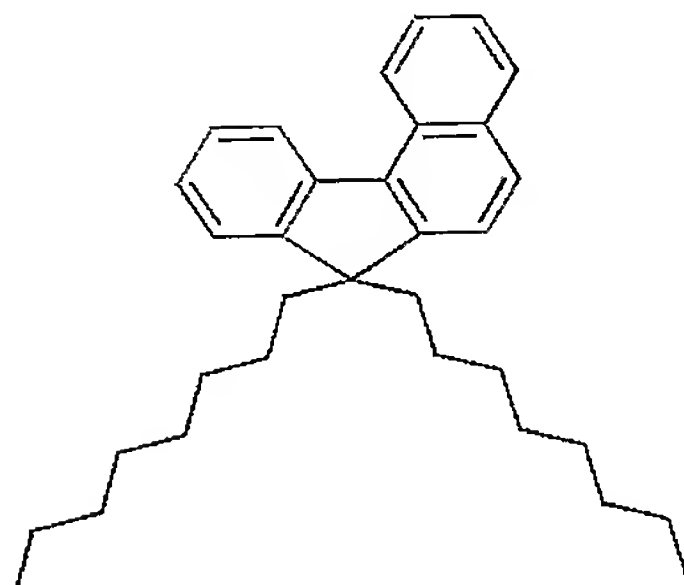
(化合物AG-1の還元反応)

上記混合物 1120 g をエタノール 9400 ml に溶解させ、内温を 20℃ に調整後、
テトラヒドロホウ酸ナトリウム 24.9 g を加えて 40℃ に昇温し、4 時間反応させた。

20～25℃まで冷却後、一昼夜攪拌した。その反応マスを水 1700 mL に注加し、クロロホルム 2500 mL で抽出し、水 1200 mL で 2 回洗浄した。硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去し、真空乾燥することにより、化合物 AG と化合物 E の混合物 (LC 面百値で AG = 20.6%、E = 70.9%) を得た。上記操作を 2 回行い化合物 AG と化合物 E の混合物 2190 g を得た。

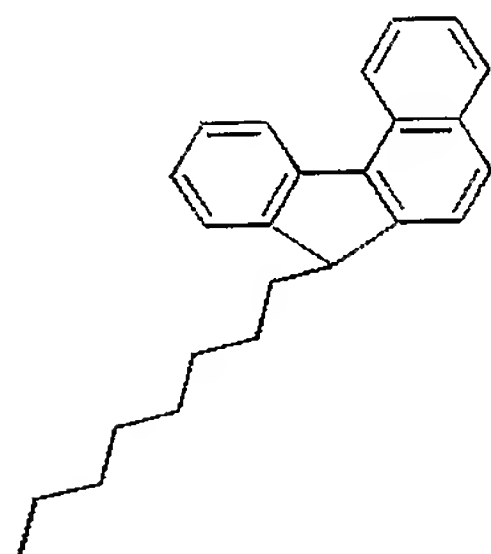
【0323】

(化合物 G、化合物 F の合成)



化合物 G

【0324】



化合物 F

反応容器に上記化合物 AG と化合物 E の混合物 1090 g と脱水ジクロロメタン 1140 mL を入れ、20～25℃で攪拌しつつ三フッ化ホウ素エーテラート錯体 2630 mL を 1 時間で滴下した。滴下終了後、20～25℃で 5 時間攪拌後、水 19000 mL に注加して反応を終了させた。クロロホルム 7500 mL を加えて抽出し、水 14000 mL で洗浄した。硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去し、化合物 G と F の混合物 (LC 面百値で G = 29.0%、F = 52.6%) を得た。上記操作を 2 回行い化合物 G と F の混合物を 2082 g を得た。

【0325】

(化合物 F の再アルキル化反応)

攪拌しつつ氷冷した水 3.94 kg に水酸化ナトリウム 3747 g を少しずつ加え、水溶液を調製した。これに上記化合物 G と F の混合物 1025 g を入れ、トルエン 4000 mL と臭化テトラブチルアンモニウム 302 g を加えて 50℃まで昇温した。1-ブromoオクタン 1206 g を滴下し、50～55℃で 2 時間攪拌後、25℃まで冷却した。トルエン 3500 mL と水 7000 mL を加えて有機層を抽出し、水層をトルエン 3500 mL で 2 回抽出後、有機層を水 3500 mL で 2 回洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去して真空乾燥することにより、化合物 G の組成物を得た。上記操作を 2 回行い化合物 G の組成物 2690 g を得た。

(混合物 H-1 の合成)

よく乾燥させた反応容器に化合物 G 1320 g、脱水ジクロロメタン 8300 ml、酢酸 8200 ml を入れ、25℃で攪拌した。この溶液に塩化亜鉛 816 g を入れ、50℃に昇温した。三臭化ベンジルトリメチルアンモニウム 2.23 kg を加えて 50℃で 1 時間反応させた。室温まで冷却後、水 32000 ml に反応液を注加後分液し、有機層を抽出し、水層をクロロホルム 20000 ml で抽出後、有機層を 5% 亜硫酸水素ナトリウム水溶液 23000 ml で洗浄した。その後、水 23000 ml、5% 炭酸カリウム水溶液 23000 ml、水 23000 ml で順次洗浄した。硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去し組成生物を得た。その組成生物をヘキサン 2000 ml で再結晶後、減圧乾燥し粗生成物を得た。上記操作を 2 回行い粗生成物 1797 g (LC 面百値: 95%) を得た。その粗生成物をカラムクロマトグラフィーで精製後、ヘキサンで再結晶を 2 回行い白色固体 1224 g を得た。LC 面百値で化合物 H が 99.52% と化合物 W-1 および化合物 W-2 が合計で 0.15% 検出された。これを混合物 H-1 とする。

実施例 2

化合物 H (10.6 g、17.6 mmol)、N、N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N、N'-ビス(4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)-1,4-フェニレンジアミン (0.27 g、0.36 mmol) および 2,2'-ビピリジル (7.6 g、48.6 mmol) を脱水したテトラヒドロフラン 1200 mL に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液を 60℃まで昇温し、60℃でビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0) $\{Ni(COD)_2\}$ (13.4 g、48.6 mmol) を加え、攪拌しながら 3 時間反応させた。反応後、この反応液を室温 (約 25℃) まで冷却し、25% アンモニア水 65 mL / メタノール 1200 mL / イオン交換水 1200 mL 混合溶液中に滴下して攪拌した後、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥し、その後、トルエン 540 mL に溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、トルエン層を、5.2% 塩酸水約 1000 mL で 3 時間、4% アンモニア水約 1000 mL で 2 時間、さらにイオン交換水約 1000 mL で洗浄した。有機層をメタノール約 1000 mL に滴下して 30 分攪拌し、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥させた。得られた重合体の収量は 8.42 g であった。この重合体を高分子化合物 1 と呼ぶ。得られた高分子化合物 1 のポリスチレン換算重量平均分子量は、 3.9×10^5 であり、数平均分子量は、 5.4×10^4 であった。

【0326】

実施例 3

化合物 H (7.1 g、11.9 mmol)、N、N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N、N'-ビス(4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)-1,4-フェニレンジアミン (0.46 g、0.63 mmol) および 2,2'-ビピリジル (5.3 g、33.9 mmol) を脱水したテトラヒドロフラン 720 mL に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液を 60℃まで昇温し、60℃でビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0) $\{Ni(COD)_2\}$ (9.3 g、33.9 mmol) を加え、攪拌しながら 3 時間反応させた。反応後、この反応液を室温 (約 25℃) まで冷却し、25% アンモニア水 45 mL / メタノール 700 mL / イオン交換水 700 mL 混合溶液中に滴下して攪拌した後、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥し、その後、トルエン 540 mL に溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、トルエン層を、5.2% 塩酸水約 500 mL で 3 時間、4% アンモニア水約 500 mL で 2 時間、さらにイオン交換水約 500 mL で洗浄した。有機層にメタノール約 100 mL を滴下して 1 時間攪拌し、上澄み液をデカンテーションで除去した。得られた沈殿物をトルエン 300 mL に溶解して、メタノール約 600 mL に滴下して 1 時間攪拌し、ろ過して 2 時間減圧乾燥した。収量は 3.6 g であった。この重合体を高分

子化合物 2 と呼ぶ。ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 2.1 \times 10^4$ 、 $M_w = 4.5 \times 10^5$ であった。

【0327】

実施例 4

化合物 H (17.8 g、29.7 mmol)、N、N'-ビス (4-ブロモフェニル) -N、N'-ビス (4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニル) -1,4-フェニレンジアミン (2.4 g、3.3 mmol) および 2,2'-ビピリジル (13.9 g、89.1 mmol) を脱水したテトラヒドロフラン 1200 mL に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液を 60℃ まで昇温し、60℃ でビス (1,5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) $\{Ni(COD)_2\}$ (24.5 g、89.1 mmol) 加え、攪拌しながら 3 時間反応させた。反応後、この反応液を室温 (約 25℃) まで冷却し、25% アンモニア水 120 mL / メタノール 1200 mL / イオン交換水 1200 mL 混合溶液中に滴下して攪拌した後、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥し、その後、トルエン 1000 mL に溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、トルエン層を、5.2% 塩酸水約 1000 mL で 3 時間、4% アンモニア水約 1000 mL で 2 時間、さらにイオン交換水約 1000 mL で洗浄した。有機層にメタノール約 400 mL を滴下して 1 時間攪拌し、上澄み液をデカンテーションで除去した。得られた沈殿物をトルエン 300 mL に溶解して、メタノール約 600 mL に滴下して 1 時間攪拌し、ろ過して 2 時間減圧乾燥した。収量は 10.5 g であった。この重合体を高分子化合物 3 と呼ぶ。ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 1.3 \times 10^5$ 、 $M_w = 5.8 \times 10^5$ であった。

【0328】

実施例 5

化合物 H (6.0 g、10.0 mmol)、N、N'-ビス (4-ブロモフェニル) -N、N'-ビス (4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニル) -1,4-フェニレンジアミン (1.8 g、2.5 mmol) および 2,2'-ビピリジル (5.3 g、33.9 mmol) を脱水したテトラヒドロフラン 230 mL に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液を 60℃ まで昇温し、60℃ でビス (1,5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) $\{Ni(COD)_2\}$ (9.3 g、33.9 mmol) 加え、攪拌しながら 3 時間反応させた。反応後、この反応液を室温 (約 25℃) まで冷却し、25% アンモニア水 45 mL / メタノール 230 mL / イオン交換水 230 mL 混合溶液中に滴下して攪拌した後、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥し、その後、トルエン 400 mL に溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、トルエン層を、4% アンモニア水約 400 mL で 2 時間、さらにイオン交換水約 400 mL で洗浄した。有機層にメタノール約 100 mL を滴下して 1 時間攪拌し、上澄み液をデカンテーションで除去した。得られた沈殿物をトルエン 200 mL に溶解して、メタノール約 400 mL に滴下して 1 時間攪拌し、ろ過して 2 時間減圧乾燥した。収量は 4.7 g であった。この重合体を高分子化合物 4 と呼ぶ。ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 1.6 \times 10^5$ 、 $M_w = 3.9 \times 10^5$ であった。

【0329】

実施例 6

化合物 H (5.2 g、8.8 mmol)、N、N'-ビス (4-ブロモフェニル) -N、N'-ビス (4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニル) -1,4-フェニレンジアミン (2.8 g、3.8 mmol) および 2,2'-ビピリジル (5.3 g、33.9 mmol) を脱水したテトラヒドロフラン 230 mL に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液を 60℃ まで昇温し、60℃ でビス (1,5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) $\{Ni(COD)_2\}$ (9.3 g、33.9 mmol) 加え、攪拌しながら 3 時間反応させた。反応後、この反応液を室温 (約 25℃) まで冷却し、25% アンモニア水 45 mL / メタノール 230 mL / イオン交換水 2

30 mL 混合溶液中に滴下して攪拌した後、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、その後、トルエン200 mLに溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、トルエン層を、4%アンモニア水約200 mLで2時間、さらにイオン交換水約200 mLで洗浄した。有機層にメタノール約200 mLを滴下して1時間攪拌し、上澄み液をデカンテーションで除去した。得られた沈殿物をトルエン200 mLに溶解して、メタノール約400 mLに滴下して1時間攪拌し、ろ過して2時間減圧乾燥した。収量は4.7 gであった。この重合体を高分子化合物5と呼ぶ。ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 7.6 \times 10^4$ 、 $M_w = 3.1 \times 10^5$ であった。

【0330】

実施例64

化合物HとN、N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N、N'-ビス(4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)-1,4-フェニレンジアミンをモル比で3:7で混合し、実施例6と同様の手法で重合を行う。2,2'-ビピリジルとビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0) $\{Ni(COD)_2\}$ は、化合物HとN、N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N、N'-ビス(4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)-1,4-フェニレンジアミンの合計に対して約2.5倍のモル量を加える。この方法で重合を行えば、上記式(16)で示される繰り返し単位と上記式(20)で示される繰り返し単位を含み、そのモル比が3:7となる高分子化合物が得られる。

【0331】

実施例7

化合物H(10.6 g、17.6 mmol)、N、N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N、N'-ビス(4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)-ベンジジン(0.29 g、0.36 mmol)および2,2'-ビピリジル(7.6 g、48.6 mmol)を脱水したテトラヒドロフラン1100 mLに溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液を60℃まで昇温し、60℃でビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0) $\{Ni(COD)_2\}$ (13.4 g、48.6 mmol)を加え、攪拌しながら3時間反応させた。反応後、この反応液を室温(約25℃)まで冷却し、25%アンモニア水65 mL/メタノール1100 mL/イオン交換水1100 mL混合溶液中に滴下して攪拌した後、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、その後、トルエン550 mLに溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、トルエン層を、5.2%塩酸水約550 mLで3時間、4%アンモニア水約550 mLで2時間、さらにイオン交換水約550 mLで洗浄した。有機層をメタノール約550 mLに滴下して30分攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥させた。得られた重合体の収量は6.3 gであった。この重合体を高分子化合物6と呼ぶ。ポリスチレン換算重量平均分子量は、 4.2×10^5 であり、数平均分子量は、 6.6×10^4 であった。

【0332】

実施例8

化合物H(4.85 g、8.1 mmol)、N、N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N、N'-ビス(4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)-1,4-フェニレンジアミン(0.73 g、0.9 mmol)および2,2'-ビピリジル(3.80 g、24.3 mmol)を脱水したテトラヒドロフラン420 mLに溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液を60℃まで昇温し、60℃でビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0) $\{Ni(COD)_2\}$ (6.68 g、24.3 mmol)を加え、攪拌しながら3時間反応させた。反応後、この反応液を室温(約25℃)まで冷却し、25%アンモニア水30 mL/メタノール420 mL/イオン交換水420 mL混合溶液中に滴下して攪拌した後、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、その後、トルエン500 mLに溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、トルエン層を、5.2%塩酸水約500 mLで3時間、4%アンモニア

ア水約 500 mL で 2 時間、さらにイオン交換水約 500 mL で洗浄した。有機層をメタノール約 1000 mL に滴下して 30 分攪拌し、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥させた。収量は 3.5 g であった。この重合体を高分子化合物 7 と呼ぶ。ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 3.9 \times 10^4$ 、 $M_w = 3.7 \times 10^5$ であった。

【0333】

実施例 9

化合物 H (1.0 g、1.7 mmol)、N、N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N、N'-ビス(4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)-ベンジジン (0.34 g、0.42 mmol) および 2,2'-ビピリジル (0.78 g、5.0 mmol) を脱水したテトラヒドロフラン 55 mL に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。この溶液にビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0) $\{Ni(COD)_2\}$ (1.4 g、5.0 mmol) を加え、60℃まで昇温し、窒素雰囲気下において、攪拌しながら 3 時間反応させた。反応後、この反応液を室温(約 25℃)まで冷却し、25%アンモニア水 5 mL / メタノール 50 mL / イオン交換水 50 mL 混合溶液中に滴下して攪拌した後、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥し、その後、トルエン 50 mL に溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、トルエン層を、5.2%塩酸水約 50 mL で 3 時間、4%アンモニア水約 50 mL で 2 時間、さらにイオン交換水約 50 mL で洗浄した。有機層をメタノール約 150 mL に滴下して 1 時間攪拌し、ろ過して 2 時間減圧乾燥した。収量は 0.87 g であった。この重合体を高分子化合物 8 と呼ぶ。ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 3.8 \times 10^4$ 、 $M_w = 1.2 \times 10^5$ であった。

【0334】

実施例 10

化合物 H (5.2 g、8.8 mmol)、N、N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N、N'-ビス(4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)-ベンジジン (3.1 g、3.8 mmol) および 2,2'-ビピリジル (5.3 g、33.9 mmol) を脱水したテトラヒドロフラン 230 mL に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液を 60℃まで昇温し、60℃でビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0) $\{Ni(COD)_2\}$ (9.3 g、33.9 mmol) を加え、攪拌しながら 3 時間反応させた。反応後、この反応液を室温(約 25℃)まで冷却し、25%アンモニア水 45 mL / メタノール 230 mL / イオン交換水 230 mL 混合溶液中に滴下して攪拌した後、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥し、その後、トルエン 200 mL に溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、トルエン層を、5.2%塩酸水約 200 mL で 3 時間、4%アンモニア水約 200 mL で 2 時間、さらにイオン交換水約 200 mL で洗浄した。有機層にメタノール約 200 mL を滴下して 1 時間攪拌し、上澄み液をデカンテーションで除去した。得られた沈殿物をトルエン 200 mL に溶解して、メタノール約 400 mL に滴下して 1 時間攪拌し、ろ過して 2 時間減圧乾燥した。収量は 4.7 g であった。この重合体を高分子化合物 9 と呼ぶ。ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 8.9 \times 10^4$ 、 $M_w = 5.2 \times 10^5$ であった。

【0335】

実施例 65

化合物 H と N、N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N、N'-ビス(4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)-ベンジジンをモル比で 5:5 で混合し、実施例 6 と同様の手法で重合を行う。2,2'-ビピリジルとビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0) $\{Ni(COD)_2\}$ は、化合物 H と N、N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N、N'-ビス(4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)-ベンジジンの合計に対して約 2.5 倍のモル量を加える。この方法で重合を行えば、上記式(16)で示される繰り返し単位と上記式(17)で示される繰り返し単位を含み、そのモル比が 5:5 となる高

分子化合物が得られる。

【0336】

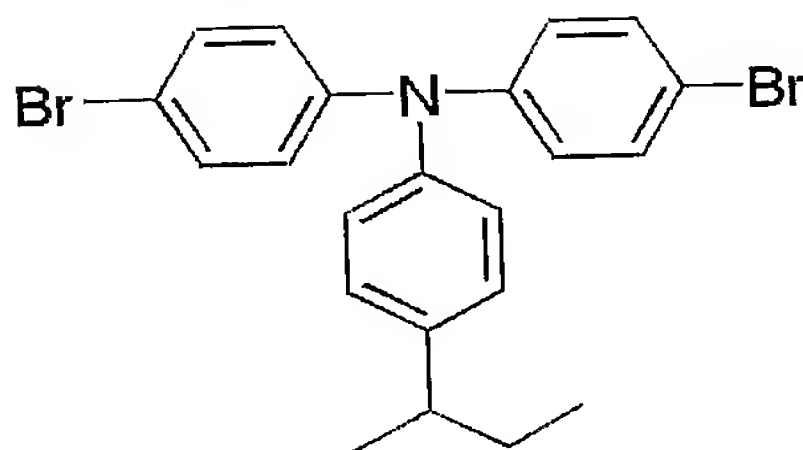
実施例 66

化合物HとN、N' -ビス(4-ブロモフェニル) -N、N' -ビス(4-tert-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル) -ベンジジンをモル比で3:7で混合し、実施例6と同様の手法で重合を行う。2, 2' -ビピリジルとビス(1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル(0) $\{Ni(COD)_2\}$ は、化合物HとN、N' -ビス(4-ブロモフェニル) -N、N' -ビス(4-tert-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル) -ベンジジンの合計に対して約2.5倍のモル量を加える。この方法で重合を行えば、上記式(16)で示される繰り返し単位と上記式(17)で示される繰り返し単位を含み、そのモル比が3:7となる高分子化合物が得られる。

【0337】

実施例 11

化合物H 0.58gとN、N' -ビス(4-ブロモフェニル) -N、N' -ビス(4-tert-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル) -1, 4-フェニレンジアミン0.089gとTPA 0.053gと2, 2' -ビピリジル0.45gとを反応容器に仕込んだ後、反応系内を窒素ガスで置換した。



TPA

これに、あらかじめアルゴンガスでバブリングして、脱気したテトラヒドロフラン(脱水溶媒) 40gを加えた。次に、この混合溶液に、ビス(1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル(0)を0.8gを加え、室温で10分間攪拌した後、60℃で3時間反応した。なお、反応は、窒素ガス雰囲気中で行った。

反応後、この溶液を冷却した後、メタノール50ml / イオン交換水50ml 混合溶液をそそぎ込み、約1時間攪拌した。次に、生成した沈殿を濾過し、回収した。この沈殿を乾燥した後、トルエンに溶解した。この溶液を濾過し、不溶物を除去した後、この溶液をアルミナを充填したカラムを通し、精製した。次に、このトルエン溶液を1規定塩酸で洗浄した後、静置、分液、トルエン溶液を回収、このトルエン溶液を、約3%アンモニア水で洗浄した後、静置、分液、トルエン溶液を回収、次に、このトルエン溶液をイオン交換水で洗浄し、静置、分液、トルエン溶液を回収した。このトルエン溶液に、攪拌下、メタノールを加えることにより、再沈精製した。

次に、生成した沈殿を回収し、この沈殿を減圧乾燥して、重合体0.16gを得た。この重合体を高分子化合物10と呼ぶ。得られた高分子化合物10のポリスチレン換算重量平均分子量は、 1.5×10^5 であり、数平均分子量は、 2.9×10^4 であった。

【0338】

実施例 12

化合物H 0.50gとN、N' -ビス(4-ブロモフェニル) -N、N' -ビス(4-tert-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル) -1, 4-フェニレンジアミン0.084gとTPA 0.11gと2, 2' -ビピリジル0.45gとを反応容器に仕込んだ後、反応系内を窒素ガスで置換した。

これに、あらかじめアルゴンガスでバブリングして、脱気したテトラヒドロフラン(脱水溶媒) 40gを加えた。次に、この混合溶液に、ビス(1, 5-シクロオクタジエン) ニ

ッケル (0) を 0.8 g を加え、室温で 10 分間攪拌した後、60℃で 3 時間反応した。

なお、反応は、窒素ガス雰囲気中で行った。

反応後、この溶液を冷却した後、メタノール 50 ml / イオン交換水 50 ml 混合溶液をそそぎ込み、約 1 時間攪拌した。次に、生成した沈殿を濾過し、回収した。この沈殿を乾燥した後、トルエンに溶解した。この溶液を濾過し、不溶物を除去した後、この溶液をアルミナを充填したカラムを通し、精製した。次に、このトルエン溶液を約 3 % アンモニア水で洗浄した後、静置、分液、トルエン溶液を回収、次に、このトルエン溶液をイオン交換水で洗浄し、静置、分液、トルエン溶液を回収した。このトルエン溶液に、攪拌下、メタノールを加えることにより、再沈精製した。

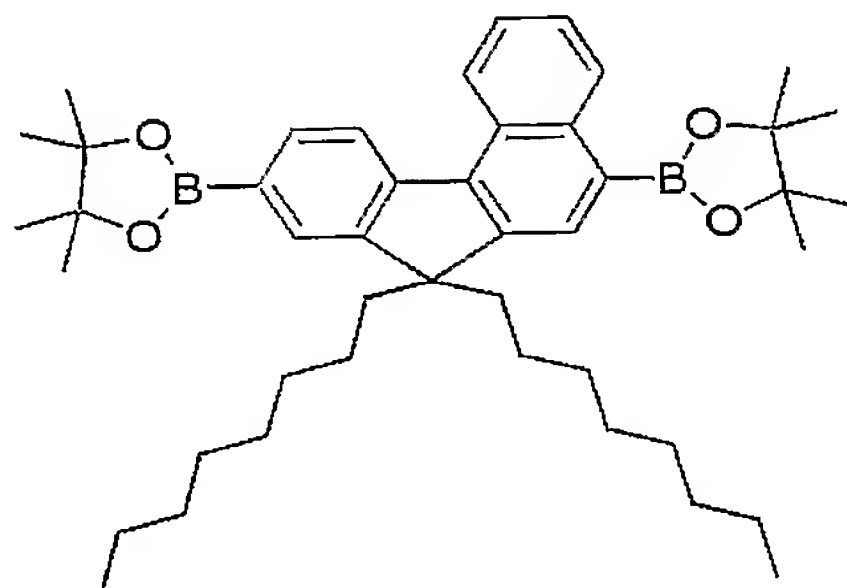
次に、生成した沈殿を回収し、この沈殿を減圧乾燥して、重合体 0.16 g を得た。この重合体を高分子化合物 11 と呼ぶ。得られた高分子化合物 11 のポリスチレン換算重量平均分子量は、 1.3×10^5 であり、数平均分子量は、 2.1×10^4 であった。

【0339】

合成例 4

100 mL 4 口丸底フラスコをアルゴンガス置換後、化合物 H (3.2 g、5.3 mmol)、ビスピナコーラートジボロン (3.8 g、14.8 mmol)、 $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ (0.39 g、0.45 mmol)、ビス (ジフェニルホスフィノフェロセン) (0.27 g、0.45 mmol)、酢酸カリウム (3.1 g、32 mmol) を仕込み、脱水ジオキサン 45 ml を加えた。アルゴン雰囲気下、100℃まで昇温し、36 時間反応させた。放冷後、セライト 2 g をプレコートで濾過を実施し、濃縮したところ黒色液体を取得した。ヘキサン 50 g に溶解させて活性炭で着色成分を除去し 37 g の淡黄色液体を取得した (濾過時、ラジオライト 5 g プレコート実施)。

酢酸エチル 6 g、脱水メタノール 12 g、ヘキサン 2 g を加え、ドライアイス-メタノール浴に浸して、化合物 I 2.1 g の無色結晶を取得した。



化合物 I

【0340】

実施例 13

不活性雰囲気下にて化合物 I (0.10 g、0.14 mmol)、N、N'-ビス (4-ブロモフェニル) -N、N'-ビス (4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニル) -1,4-フェニレンジアミン (0.10 g、0.14 mmol) をトルエン 2.9 ml に溶解させ、これにテトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0.003 g、0.0028 mmol) を加え、室温にて 10 分間攪拌した。つづいてテトラエチルアンモニウムハイドロキサイド 20 % 水溶液を 0.5 ml を加え昇温し、2 時間加熱還流した。そしてフェニルボロン酸 (0.017 g、0.014 mmol) を加え 1 時間加熱還流した。加熱完了後室温まで冷却し、反応マスをメタノール 30 ml に滴下し、析出した沈殿を濾別した。得られた沈殿は、メタノールで洗浄し、減圧乾燥を行い、固形物を得た。得られた固形物をトルエン 3 ml に溶解させ、アルミナカラムで通液後、メタノール 20 ml に滴下して 1 時間攪拌し、析出した沈殿を濾別した。得られた沈殿は、メタノールで洗浄し、減圧乾燥を行った。収量は 0.060 g であった。この重合体を高分子化合物 12 と呼ぶ。ポリスチレ

ン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 9.8 \times 10^3$ 、 $M_w = 2.4 \times 10^4$ であった。

実施例 71

(蛍光測定測定)

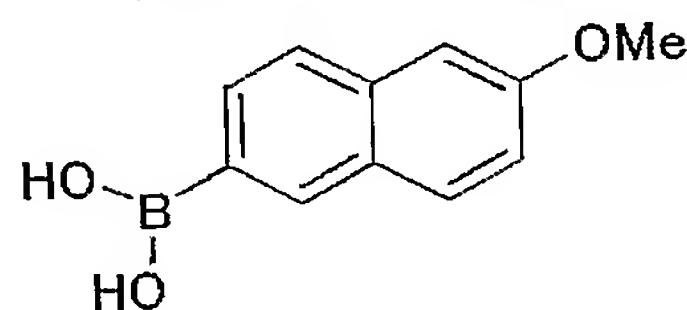
蛍光特性の評価は、サンプルの 0.8 wt% トルエン溶液を調製し、石英上にスピンコートして高分子化合物の薄膜を形成することにより得た試料を、蛍光分光光度計 (JOBIN VON-SPEX 社製 Fluorolog) を用い、励起波長 350 nm で測定することにより行った。薄膜での相対的な蛍光強度を得るために、水のラマン線の強度を標準に、波数プロットした蛍光スペクトルをスペクトル測定範囲で積分して、分光光度計 (Varian 社製 Cary 5 E) を用いて測定した、励起波長での吸光度で割り付けた値を求めた。下表 1 に得られた蛍光ピーク波長、および蛍光強度を示した。

【表 1】

Run	サンプル	ガラス 転移温度 (°C)	蛍光ピーク 波長 (nm)	蛍光強度 (相対値)
1	高分子化合物 1	134	456	6.1
2	高分子化合物 2	137	462	5.7
3	高分子化合物 3	159	462	4.8
4	高分子化合物 4	175	468	5.1
5	高分子化合物 5	207	472	2.9
6	高分子化合物 6	132	457	7.2
7	高分子化合物 7	161	454	6.9
8	高分子化合物 8	193	456	5.3
9	高分子化合物 9	213	458	4.0
10	高分子化合物 10	167	467	4.1
11	高分子化合物 11	175	467	4.9
12	高分子化合物 12	210	469	1.6

【0341】

合成例 5 <化合物 M の合成>
(化合物 J の合成)



化合物 J

アルゴン雰囲気下、500mL フラスコにマグネシウム小片 (9.99g、0.411mol) とテトラヒドロフラン (脱水溶媒) (30mL) を仕込んだ。1, 2-ジブロモエタン (5.94g、0.032mol)

)を滴下し、発泡を確認した後に、テトラヒドロフラン(脱水溶媒)(484ml)に溶解した2-ブロモ-6-メトキシナフタレン(75g、0.316mol)を40分かけて滴下した後に、30分還流させ、Grignard溶液を調製した。

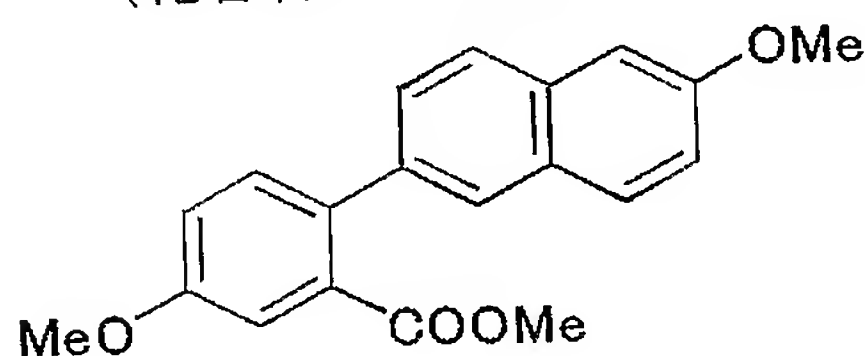
アルゴン雰囲気下、500mLフラスコに、トリメトキシボラン(49.3g、0.476mol)、テトラヒドロフラン(脱水溶媒)(160mL)を仕込み、 -78°C に冷却した中へ、上記Grignard溶液を1.25時間かけて滴下した。室温まで2時間かけて昇温した後、イオン交換水75mLを加え、約30分撹拌した。減圧濃縮により溶媒を留去した後に、イオン交換水(200mL)、1N HCl(500mL)、ジクロロメタン(80mL)を加え、30分激しく撹拌した。固体をろ取し、ジクロロメタン(100mL)で洗浄し、減圧乾燥することにより化合物J(53.0g、収率75%)を白色固体として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz/ CDCl_3):

δ 3.35(s, 2H), 3.95(s, 3H), 7.15(d, 1H), 7.22(s, 1H), 7.63-7.82(m, 3H), 8.10-8.25(b d, 1H)

【0342】

(化合物Kの合成)



化合物K

アルゴン雰囲気下、1Lフラスコに、2-ブロモ-5-メトキシ安息香酸メチル(56.0g、0.229mol)、化合物J(51.0g、0.240mol)、予めアルゴンガスをバブリングすることにより脱気したトルエン(268mL)を仕込み、アルゴンガスでバブリングしながら 60°C まで昇温した。別途、イオン交換水(273mL)に溶解した炭酸カリウム(82.0g、0.593mol)の水溶液をアルゴンガスで30分バブリングして脱気した後に、上記液中へ仕込んだ。マスが 65°C になった時点でテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(2.743g、0.0024mol)を仕込み、昇温して3時間還流させた。2-ブロモ-5-メトキシ安息香酸メチル(2.17g、0.090mol)を追加仕込みし、3時間還流させた。分液し、水層よりトルエンで抽出した後、油層を合一した。シリカゲルショートカラムに通液したのち、濃縮晶析を行い、ろ過、乾燥することにより、化合物K(71.9g、収率93%)を白色固体として得た。

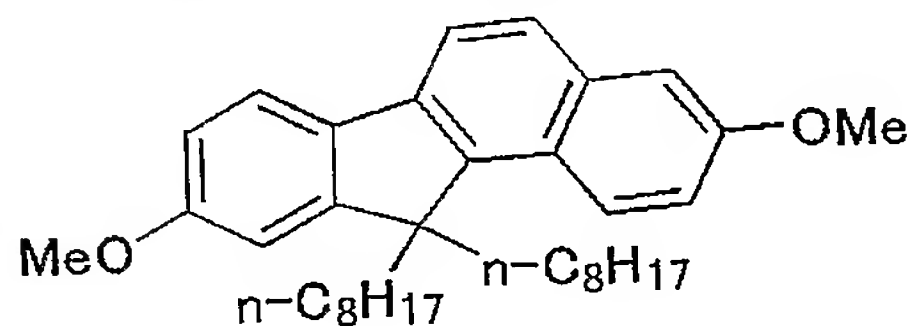
$^1\text{H-NMR}$ (300MHz/ CDCl_3):

δ 3.59(s, 3H), 3.86(s, 3H), 3.94(s, 3H), 7.07-7.19(m, 2H), 7.34-7.42(m, 2H), 7.69-7.76(m, 2H)

LC/MS(APPI(+)): M^+ 322

【0343】

(化合物Lの合成)



化合物L

アルゴン雰囲気下、1Lフラスコに、化合物K(40.00g、0.122mol)をテトラヒドロフラン(脱水溶媒)(220g)に撹拌溶解し、氷浴にて冷却した。そこに、n-オクチルマグネシウムブロミド(22wt%、テトラヒドロフラン溶液、482g、0.487mol)を滴下し、室温に

て終夜撹拌した。反応後、1N塩酸水(820mL)を加え撹拌した後、分液した。水層よりトルエンで抽出した後、有機層を合一した。得られた有機層を水洗した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮することにより溶媒を留去し、アルキル化粗生成物を油状物(64.5g)として得た。

アルゴン雰囲気下、500mLフラスコに、上記アルキル化粗生成物(30g)をテトラヒドロフラン(脱水溶媒)(242g)に撹拌溶解し、氷浴にて冷却した。そこに、水素化ホウ素ナトリウム(1.269g, 0.0335mol)を仕込み、氷浴を外し、室温にて15.5時間保温した。水素化ホウ素ナトリウム(1.3g, 0.0344mol)を追加し、40℃にて7時間保温した後、エタノール(30g)を追加し、50℃に昇温して7.5時間保温した。1N塩酸水(400g)に反応マスを注加して撹拌後、クロロホルムで有機層を抽出した。得られた有機層を水洗した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮することにより溶媒を留去し、還元粗生成物を油状物(28.8g)として得た。

アルゴン雰囲気下、500mLフラスコに三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体(98.2g, 0.692mol)を塩化メチレン(63.9g)に撹拌混合した中へ上記還元組成生物(15.29g)を塩化メチレン(63.9g)に希釈した後、室温にて14分かけて滴下した後、室温にて3時間保温した。反応後、水(250mL)に反応マスを注加して撹拌し、クロロホルムで有機層を抽出した。得られた有機層を水洗した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮することにより溶媒を留去し、環化粗生成物を油状物(14.8g)として得た。

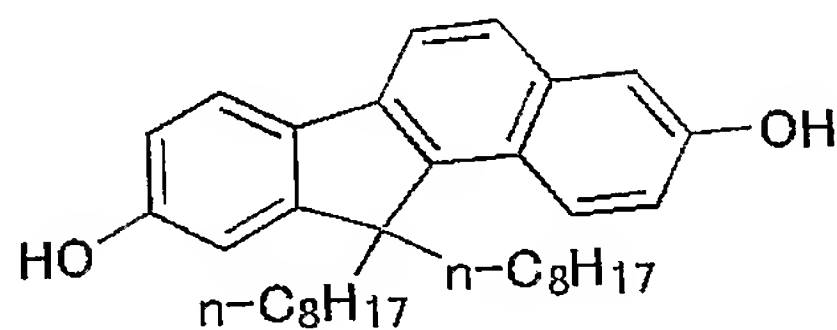
アルゴン雰囲気下、200mLフラスコに、水酸化ナトリウム(30.8g, 0.769mol)を水(32g)で撹拌溶解し、室温に冷却した後、上記環化粗生成物(14.78g)をトルエン(37g)で希釈したものを室温化で仕込んだ。続いて、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロミド(2.48g, 0.00769mol)を仕込み、50℃まで昇温した後、1-ブロモオクタン(9.90g, 0.0513mol)を6分かけて滴下し、50℃で5時間、60℃で7時間保温した。反応後、水(200mL)に反応マスを注加し、撹拌した後、分液した。水層からトルエンにて抽出し、油層を合一した。得られた油層を水洗した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮することにより溶媒を留去し、油状物を得た(12.6g)。得られた油状物をヘキサン/トルエン=4/1の混合溶媒を展開溶媒とするシリカゲルカラムで精製することにより化合物L(7.59g、収率50%)を油状物として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz/ CDCl_3) :

δ 0.30-0.50(m, 4H), 0.72-0.83(t, 6H), 0.83-1.20(m, 20H), 2.05-2.20(m, 2H), 2.35-2.50(m, 2H), 3.90(s, 3H), 3.94(s, 3H), 6.87-6.95(m, 2H), 7.19-7.23(m, 2H), 7.61(d, 1H), 7.70-7.80(m, 2H), 8.06(d, 1H)

【0344】

(化合物Mの合成)



化合物M

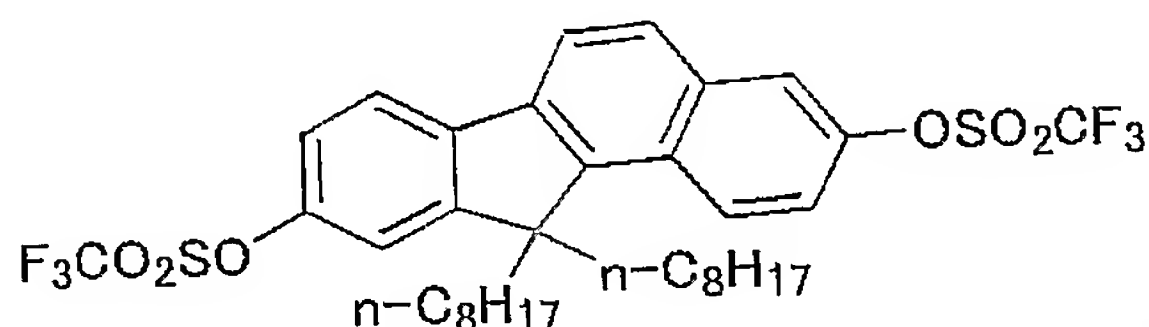
アルゴン雰囲気下、200mLフラスコに化合物L(4.07g, 0.0080mol)、塩化メチレン(36.3g)を仕込み、撹拌希釈した後、-78℃に冷却した中へ、トリメトキシボランの塩化メチレン溶液(1M、20.1mL、0.0201mol)を1時間かけて滴下した。室温まで1時間かけて昇温した後、室温にて4時間保温した。氷冷水(15g)に反応マスを注加し、油層が清澄になるまで撹拌した。分液し、水層から塩化メチレンで抽出した後、油層を合一した。得られた油層を水洗し、濃縮することにより、化合物M(4.16g、収率96%)を白黄色固体として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz/ CDCl_3) :

δ 0.30–0.50(m, 4H), 0.78(t, 6H, J=6.9Hz), 0.85–1.21(m, 20H), 2.22(dt, 4H, J=11.4, 5.4Hz), 4.83(s, 1H), 4.98(s, 1H), 6.83(d, 1H), 6.90(s, 1H), 7.15(d, 1H), 7.25(s, 1H), 7.57(d, 1H), 7.60(d, 1H), 7.63(d, 1H), 8.06(d, 1H)
LC/MS (APPI(+)) : (M+H)⁺ 473

【 0 3 4 5 】

実施例 14 (化合物 N の合成)



化合物 N

アルゴン雰囲気下、200mLフラスコに、化合物M (4.00g, 0.0082mol)、トリエチルアミン (2.49g, 0.0246mol)、塩化メチレン (55.8g) を仕込み、攪拌溶解した後、 -78°C に冷却した中へ、トリフルオロメタンスルホン酸無水物 (5.09g, 0.0181mol) を30分かけて滴下した。室温まで1.5時間かけて昇温した後、室温にて5時間保温した。氷冷した1N塩酸水 (80g) に反応マスを注加し、n-ヘキサンにて抽出した。得られた油層を、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。得られた油層をシリカゲルショートカラムに通液し、更にトルエンを同シリカゲルショートカラムに通液し、合一した後、濃縮乾固した。得られた固体をn-ヘキサンにて再結晶し、ろ取、乾燥することにより、化合物N (5.13g, 収率85%) を白色固体として得た。

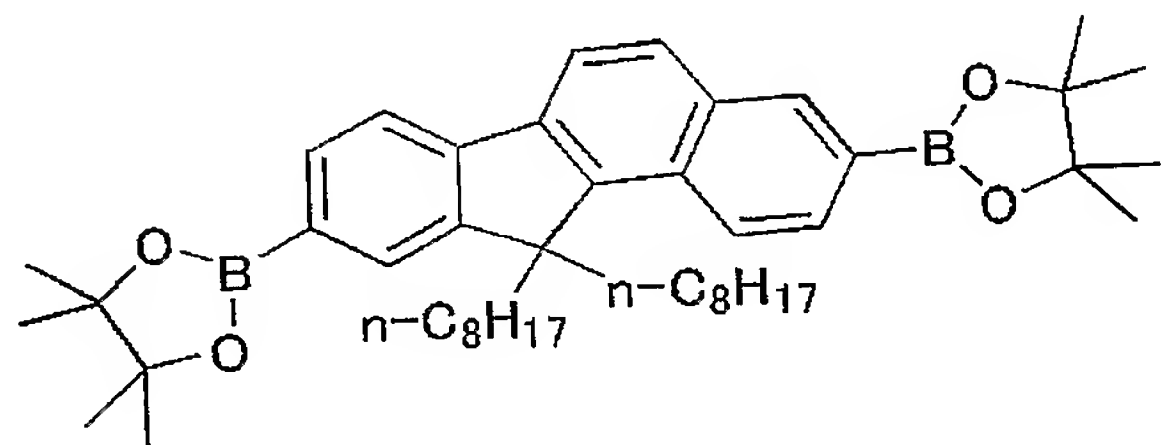
 $^1\text{H-NMR}$ (300MHz/ CDCl_3) :

¹H-NMR (300MHz/CDCl₃) :
 δ 0.28–0.43(m, 4H), 0.77(t, 6H, J=7.1Hz), 0.83–1.26(m, 20H), 2.17–2.30(m, 2H), 2.35–2.49(m, 2H), 7.33(d, 1H), 7.35(s, 1H), 7.48(d, 1H, J=9.3Hz), 7.81–7.95(m, 4H), 8.26(d, 1H, J=9.3Hz)

LC/MS (APPI(+)) : M⁺ 736

【 0 3 4 6 】

実施例 15 (化合物 O の合成)



化合物 O

アルゴン雰囲気下、200mLフラスコに、化合物N (3.88g, 0.0053mol)、ピナコールジボラン (2.94g, 0.0116mol)、ジクロロビスジフェニルホスフィノフェロセンパラジウム(II) (0.258g, 0.00027mol)、ジフェニルホスフィノフェロセン (0.175g, 0.00027mol)、酢酸カリウム (3.10g, 0.0316mol) を仕込み、アルゴンガスでフラスコ内を置換した後、1,4-ジオキサン (脱水溶媒) (46.4g) を仕込み、100℃まで昇温し、100℃にて4時間に、1,4-ジオキサン (脱水溶媒) (46.4g) を仕込み、100℃まで昇温し、100℃にて4時間保温した。室温まで放冷した後、n-ヘキサン (100mL) で希釈し、ラジオライトをプレコートしたろ過器で不溶物をろ別した。濃縮し、トルエンに溶媒置換した後、シリカゲルシートカラムに通液した。濃縮し、n-ヘキサンに溶媒置換した後に、活性炭 (5g) を加え、30分攪拌した後に、ラジオライトをプレコートしたろ過器で不溶物をろ別し、無色透明

の液体を得た。濃縮乾固することにより、白色固体を得た。酢酸エチル (5.1g) を加え、60℃に加温することにより溶解させた後、室温まで放冷し、メタノール (40g) を攪拌下滴下することにより晶析し、ろ取、乾燥することにより化合物 O (2.04 g、収率55%) を白色固体として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz/ CDCl_3) :

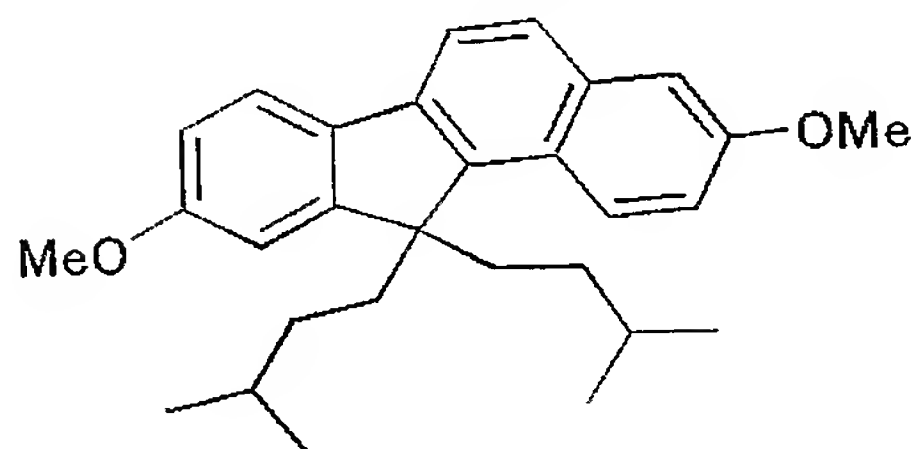
δ 0.22-0.43(m, 4H), 0.77(t, 3H), 0.83-1.22(m, 20H), 1.40(s, 24H), 2.20-2.40(m, 2H), 2.40-2.55(m, 2H), 7.76-7.95(m, 6H), 8.19(d, 1H), 8.47(s, 1H)

LC/MS(APPI(+)) : M^+ 692

【0347】

合成例 6

(化合物 P の合成)



化合物 P

化合物 L の合成と同様の方法で、n-オクチルマグネシウムブロミドの代わりに、マグネシウムおよびイソアミルブロミドから通常の方法により調製した、イソアミルマグネシウムブロミドを用いて、化合物 J (30.0g, 0.0919mol) より合成し、化合物 P (18.2g, 収率47%) を白色固体として得た。

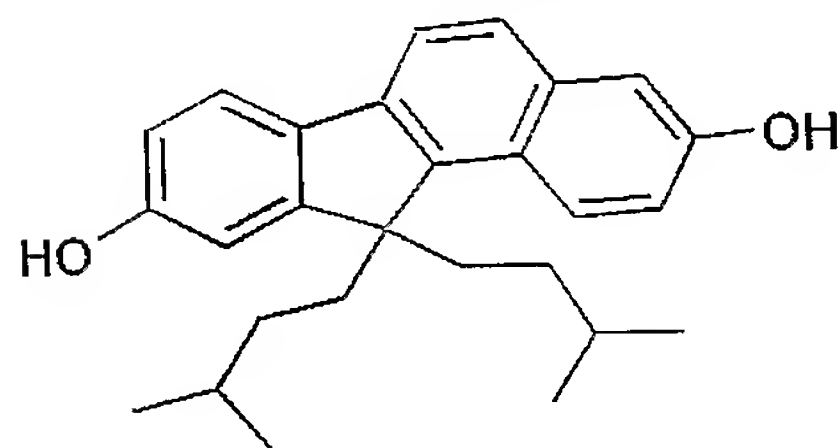
$^1\text{H-NMR}$ (300MHz/ CDCl_3) :

δ 0.20-0.40(dt, 4H), 0.57(d, 6H, $J=7\text{Hz}$), 0.59(d, 6H, $J=7\text{Hz}$), 1.14-1.27(qq, 2H), 2.10-2.20(dt, 2H), 2.37-2.48(dt, 2H), 3.88(s, 3H), 3.93(s, 3H), 6.89-6.92(d, 1H), 6.95(s, 1H), 7.15-7.24(m, 2H), 7.60-7.63(d, 1H), 7.71-7.78(m, 2H), 8.05-8.08(d, 1H)

LC/MS(APPI(+)) : $(\text{M}+\text{H})^+$ 417

【0348】

(化合物 Q の合成)



化合物 Q

化合物 M と同様の方法により、化合物 P (18.0g, 0.0430mol) より合成し、化合物 Q (15.2g, 収率90%) を白色固体として得た。

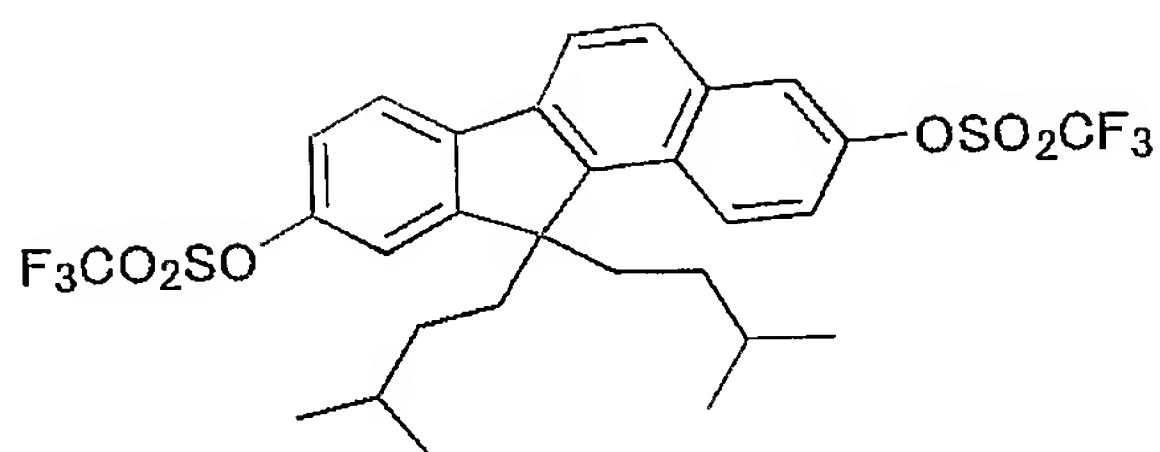
$^1\text{H-NMR}$ (300MHz/ THF-d_8) :

δ 0.20-0.52(m, 4H), 0.53-0.78(m, 12H), 1.10-1.35(m, 2H), 2.10-2.23(m, 2H), 2.40-2.60(m, 2H), 6.73(d, 1H), 6.85(s, 1H), 7.05-7.20(m, 2H), 7.50-7.72(m, 3H), 8.08(d, 1H), 8.17(s, 1H), 8.43(s, 1H)

LC/MS(APPI(+)) : $(\text{M}+\text{H})^+$ 389

【0349】

実施例 16 (化合物 R の合成)



化合物 R

化合物 N と同様の方法により、化合物 Q (15g, 0.0380mol) より合成し、化合物 R (21.6g, 収率87%) を白色固体として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz/ CDCl_3) :

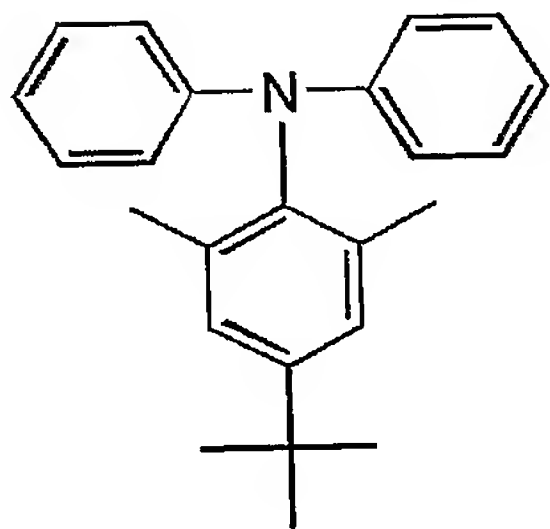
δ 0.19-0.27(m, 4H), 0.51-0.63(m, 12H), 1.16-1.30(m, 2H), 2.20-2.31(m, 2H), 2.40-2.51(m, 2H), 7.25-7.37(m, 2H), 7.47-7.52(d, 1H), 7.82-7.99(m, 4H), 8.24-8.28(d, 1H)

LC/MS(APPI(+)) : M^+ 652

【0350】

合成例 7 <化合物 T の合成>

(化合物 S の合成)



化合物 S

不活性雰囲気下で、300ml の 3 口フラスコに脱気した脱水トルエン 100ml を入れ、ジフェニルアミン 16.9g、1-ブromo-4-tert-ブチル-2,6-ジメチルベンゼン 25.3g を加えた。

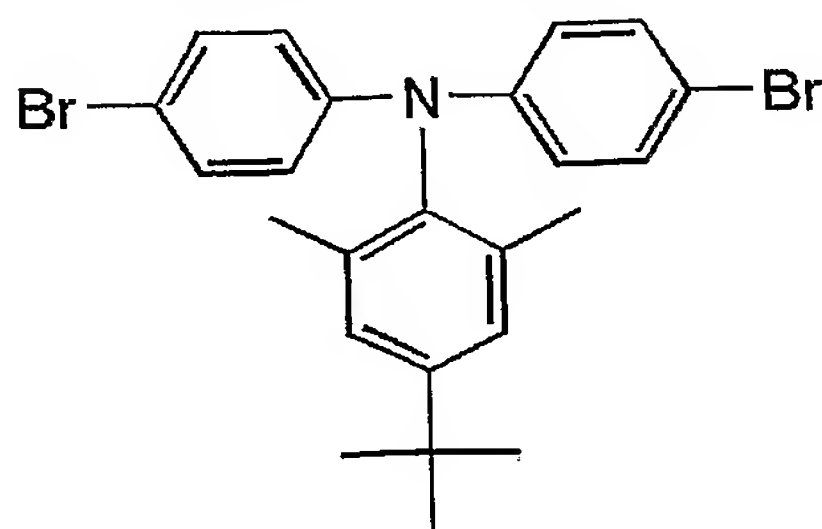
続いてトリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム 0.92g、tert-ブトキシナトリウム 12.0g、を加えた後、トリ (tert-ブチル) ホスフィン 1.01g を加えた。その後、100℃ で 7 時間反応させた。

反応液を飽和食塩水にあげ、トルエン 100ml で抽出した。トルエン層を希塩酸、飽和食塩水で洗浄後、溶媒を留去して黒色の固体を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン/クロロホルム 9/1) で分離精製し、白色の固体 30.1g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz/ CDCl_3) : δ (ppm) = 1.3 [s, 9H], 2.0 [s, 6H], 6.8~7.3 [m, 10H]

【0351】

(化合物 T の合成)



化合物 T

不活性雰囲気下で、1000 ml の 3 口フラスコに脱水 N, N-ジメチルホルムアミド 333 ml、ヘキサン 166 ml を入れ、上記の N, N-ジフェニル-N-(4-tert-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル)-アミン 29.7 g を溶解した後、遮光および氷浴下で N-ブロモスクシンイミド 33.6 g / N, N-ジメチルホルムアミド溶液 100 ml を滴下し、一昼夜反応させた。

反応液を 200 ml まで減圧濃縮し、水 1000 ml に加え、析出した沈殿をろ過した。さらに得られた結晶を DMF/エタノールで 2 回再結晶して白色固体 23.4 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz / CDCl_3):

δ (ppm) = 1.3 [s, 9H]、2.0 [s, 6H]、6.8 [d, 2H]、7.1 [s, 2H]、7.3 [d, 2H]、

MS (APCI (+)): M^+ 488

【0352】

実施例 17 (高分子化合物 13 の合成)

化合物 H 0.9 g と 2, 2'-ビピリジル 0.50 g とを反応容器に仕込んだ後、反応系内を窒素ガスで置換した。これに、あらかじめアルゴンガスでバブリングして、脱気したテトラヒドロフラン (脱水溶媒) 60 g を加えた。次に、この混合溶液に、ビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) を 0.92 g を加え、室温で 10 分間攪拌した後、60℃で 3 時間反応した。なお、反応は、窒素ガス雰囲気中で行った。

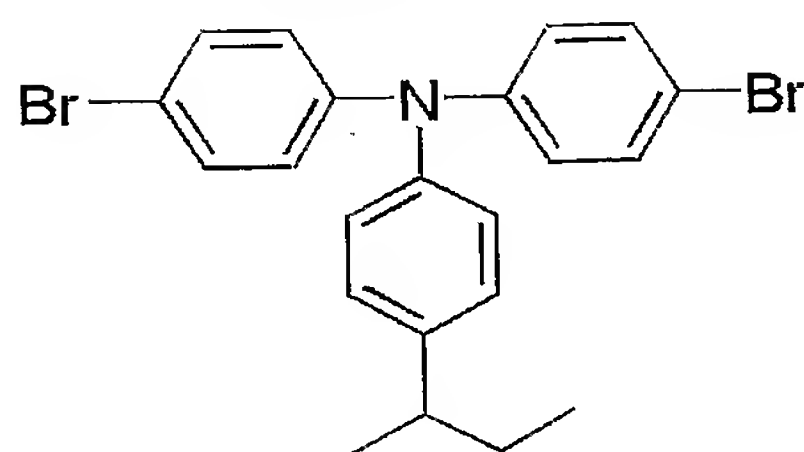
反応後、この溶液を冷却した後、25% アンモニア水 10 ml / メタノール 150 ml / イオン交換水 150 ml 混合溶液をそそぎ込み、約 1 時間攪拌した。次に、生成した沈殿を濾過し、回収した。この沈殿を乾燥した後、トルエンに溶解した。この溶液を濾過し、不溶物を除去した後、この溶液をアルミナを充填したカラムを通し、精製した。次に、このトルエン溶液を 1 規定塩酸で洗浄した後、静置、分液、トルエン溶液を回収、このトルエン溶液を、約 3% アンモニア水で洗浄した後、静置、分液、トルエン溶液を回収、次に、このトルエン溶液をイオン交換水で洗浄し、静置、分液、トルエン溶液を回収した。このトルエン溶液に、攪拌下、メタノールを加えることにより、再沈精製した。

次に、生成した沈殿を回収し、この沈殿を減圧乾燥して、重合体 0.08 g を得た。この重合体を高分子化合物 13 と呼ぶ。得られた高分子化合物 13 のポリスチレン換算重量平均分子量は、 2.4×10^5 であり、数平均分子量は、 7.3×10^4 であった。

【0353】

実施例 18 (高分子化合物 14 の合成)

化合物 H 0.58 g と N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス (4-tert-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル)-1, 4-フェニレンジアミン 0.089 g と TPA 0.053 g と 2, 2'-ビピリジル 0.45 g とを反応容器に仕込んだ後、反応系内を窒素ガスで置換した。



TPA

これに、あらかじめアルゴンガスでバブリングして、脱気したテトラヒドロフラン (脱水溶媒) 40 g を加えた。次に、この混合溶液に、ビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) を 0.8 g を加え、室温で 10 分間攪拌した後、60℃で 3 時間反応した。なお、反応は、窒素ガス雰囲気中で行った。

反応後、この溶液を冷却した後、メタノール 50 ml / イオン交換水 50 ml 混合溶液をそそぎ込み、約 1 時間攪拌した。次に、生成した沈殿を濾過し、回収した。この沈殿を乾

燥した後、トルエンに溶解した。この溶液を濾過し、不溶物を除去した後、この溶液をアルミナを充填したカラムを通し、精製した。次に、このトルエン溶液を1規定塩酸で洗浄した後、静置、分液、トルエン溶液を回収、このトルエン溶液を、約3%アンモニア水で洗浄した後、静置、分液、トルエン溶液を回収、次に、このトルエン溶液をイオン交換水で洗浄し、静置、分液、トルエン溶液を回収した。このトルエン溶液に、攪拌下、メタノールを加えることにより、再沈精製した。

次に、生成した沈殿を回収し、この沈殿を減圧乾燥して、重合体0.16gを得た。この重合体を高分子化合物14と呼ぶ。得られた高分子化合物14のポリスチレン換算重量平均分子量は、 1.5×10^5 であり、数平均分子量は、 2.9×10^4 であった。

【0354】

実施例19 (高分子化合物15の合成)

化合物N1250mg、化合物H1107mg、2, 2'-ビピリジル 1590mgを脱水したテトラヒドロフラン102mLに溶解した後、窒素雰囲気下において、この溶液に、ビス(1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル(0) $\{Ni(COD)_2\}$ 2800mg加え、60℃まで昇温し、3時間反応させた。反応後、この反応液を室温まで冷却し、25%アンモニア水12mL/メタノール102mL/イオン交換水102mL混合溶液中に滴下して30分攪拌した後、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、トルエン102mLに溶解させた。溶解後、ラジオライト0.41gを加えて30分攪拌し、不溶解物を濾過した。得られた濾液をアルミナカラム(アルミナ量10g)を通して精製を行い、回収したトルエン溶液に5.2%塩酸200mLを加えて3時間攪拌した。攪拌後、水層を除去したのち、有機層に2.9%アンモニア水200mLを加えて2時間攪拌し、水層を除去した。さらに有機層に水200mLを加えて1時間攪拌し、水層を除去した。その後、有機層にメタノール100mLを滴下して30分攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥した。

得られた重合体の収量は985mgであった。この重合体を高分子化合物15と呼ぶ。得られた高分子化合物15のポリスチレン換算重量平均分子量は、 2.5×10^5 であり、数平均分子量は、 9.6×10^4 であった。

【0355】

比較例1 (高分子化合物16の合成)

不活性雰囲気下にて2, 7-ジブromo-9, 9-ジオクチルフルオレン(287mg、0.523mmol)、2, 7-(9, 9-ジオクチル)フルオレンジボロン酸エチレンジリコール環状エステル(305mg、0.575mmol)、アリコート336(15mg)をトルエン(4.3g)に溶解させ、これに炭酸カリウム(231mg、1.67mmol)を約1gの水溶液とし加えた。さらにテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0.39mg、0.00034mmol)を加え、20時間加熱還流した。続いてブromobenzene(11.5mg)を加え、更に5時間加熱還流した。加熱完了後、反応マスをメタノール(40mL)と1N塩酸水(2.2mL)の混合液に滴下し、析出した沈殿を濾別した。得られた沈殿は、メタノールと水で洗浄し、減圧乾燥を行い、固形物を得た。つづいて固形物をトルエン50mLに溶解させ、シリカカラムで通液後、20mLまで濃縮した。濃縮液をメタノールに滴下、析出した沈殿を濾別し、減圧乾燥を行い高分子化合物16を得た。収量340mg。

得られた高分子化合物16のポリスチレン換算の分子量は、 $M_n = 1.2 \times 10^3$ 、 $M_w = 3.2 \times 10^3$ であった。

【0356】

比較例2 (高分子化合物17の合成)

2, 7-ジブromo-9, 9-ジオクチルフルオレン 307mg、N, N'-ビス(4-ブromophenyl)-N, N'-ビス(4-tert-butyl-2, 6-ジメチルフェニル)-1, 4-フェニレンジアミン 52mg、TPA 32mg、2, 2'-ビピリジル 250mgを脱水したテトラヒドロフラン20mLに溶解した後、窒素雰囲気下において、この溶液に、ビス(1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル(0) $\{Ni(COD)_2\}$

440mg加え、60℃まで昇温し、3時間反応させた。反応後、この反応液を室温まで冷却し、25%アンモニア水10mL/メタノール120mL/イオン交換水50mL混合溶液中に滴下して30分攪拌した後、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、トルエン30mLに溶解させた。1N塩酸30mLを加えて3時間攪拌した後、水層を除去した。次に有機層に4%アンモニア水30mLを加えて3時間攪拌した後に水層を除去した。つづいて有機層をメタノール150mLに滴下して30分攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、トルエン90mLに溶解させた。その後、アルミナカラム（アルミナ量10g）を通して精製を行い、回収したトルエン溶液をメタノール200mLに滴下して30分攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥させた。得られた重合体の収量は170mgであった。この重合体を高分子化合物17と呼ぶ。得られた高分子化合物17のポリスチレン換算の数平均分子量は、 $M_n = 3.2 \times 10^4$ 、重量平均分子量は、 $M_w = 8.3 \times 10^4$ であった。

【0357】

実施例20（ガラス転移温度測定）

ガラス転移温度の測定は、DSC（DSC2920、TA Instruments製）により行なった。サンプルを200℃で5分間保持した後、-50℃まで急冷して30分間保持した。30℃まで温度を上げた後、毎分5℃の昇温速度で300℃まで測定を行なった。

得られたガラス転移点を下表2に示す。本発明の高分子化合物13、15はガラス転移温度が高く、耐熱性に優れることがわかる。

【0358】

実施例21（蛍光特性評価）

蛍光特性の評価は、サンプルの0.8wt%トルエン溶液を調製し、石英上にスピンコートして高分子化合物の薄膜を形成することにより得た試料を、蛍光分光光度計（JOBIN YVON-SPEX社製 Fluorolog）を用い、励起波長350nmで測定することにより行なった。薄膜での相対的な蛍光強度を得るために、水のラマン線の強度を標準に、波数プロットした蛍光スペクトルをスペクトル測定範囲で積分して、分光光度計（Varian社製 Cary5E）を用いて測定した、励起波長での吸光度で割り付けた値を求めた。下表2に得られた蛍光ピーク波長、および蛍光強度を示した。

【0359】

【表2】

高分子化合物	ガラス転移温度 (℃)	蛍光ピーク 波長 (nm)	蛍光強度
高分子化合物13（実施例17）	129	450	8.3
高分子化合物15（実施例19）	129	450	5.3
高分子化合物16（比較例1）	73	428	3.6
高分子化合物14（実施例18）	167	467	—
高分子化合物17（比較例2）	98	446	—

【0360】

実施例22（高分子化合物18の合成）

化合物H 18621mg、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス（4-tertブチル-2,6-ジメチルフェニル）-ベンジジン 10863mg、2,2'-ビピリジル 18741mgを反応容器に仕込んだ後、あらかじめアルゴンガスでバブリングした、脱水テトラヒドロフラン3600mLを加えた。窒素雰囲気下において60℃まで昇温し、この溶液にビス（1,5-シクロオクタジエン）ニッケル（0）を33006mg加え、

3時間反応した。なお、反応は、窒素ガス雰囲気中で行った。
反応後、この反応液を室温まで冷却し、25%アンモニア水約160mL/メタノール約2400mL/イオン交換水約2400mL混合溶液中に滴下して約1時間攪拌した。析出した沈殿を濾過し、回収した。この沈殿を3.5時間減圧乾燥し、トルエン約1500mLに溶解させた。溶解後、ラジオライト約230gを加えて30分攪拌し、不溶解物を濾過した。得られた濾液をアルミナカラム（アルミナ量290g）を通して精製を行い、回収したトルエン溶液に5.2%塩酸約2900mLを加えて3時間攪拌した後、静置、分液し、トルエン溶液を回収した。このトルエン溶液を、約4%アンモニア水やく2900mLに加えて2時間攪拌し、水層を除去した。さらに有機層に水約2900mLを加えて1時間攪拌し、水層を除去した。このトルエン溶液を、攪拌下、メタノール3102mLに滴下して30分攪拌し、再沈精製した。
次に、生成した沈殿を回収し、この沈殿を減圧乾燥して、重合体20080mgを得た。この重合体を高分子化合物18と呼ぶ。得られた高分子化合物18のポリスチレン換算重量平均分子量は、 8.8×10^4 であり、数平均分子量は、 1.3×10^4 であった。

【0361】

実施例23（高分子化合物19の合成）

化合物H 5249mg、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス（4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニル）-ベンジジン 3063mg、2,2'-ビピリジル 5284mgを反応容器に仕込んだ後、あらかじめアルゴンガスでバブリングした、脱水テトラヒドロフラン226mLを加えた。窒素雰囲気下において60℃まで昇温し、この溶液にビス（1,5-シクロオクタジエン）ニッケル（0）を9305mg加え、3時間反応した。なお、反応は、窒素ガス雰囲気中で行った。
反応後、この反応液を室温まで冷却し、25%アンモニア水45mL/メタノール226mL/イオン交換水226mL混合溶液中に滴下して約1時間攪拌した。析出した沈殿を濾過し、回収した。この沈殿を2時間減圧乾燥し、トルエン約420mLに溶解させた。溶解後、ラジオライト66gを加えて30分攪拌し、不溶解物を濾過した。得られた濾液をアルミナカラム（アルミナ量83g）を通して精製を行い、回収したトルエン溶液に5.2%塩酸約820mLを加えて3時間攪拌した後、静置、分液し、トルエン溶液を回収した。このトルエン溶液を、約4%アンモニア水約820mLに加えて2時間攪拌し、水層を除去した。さらに有機層に水約820mLを加えて1時間攪拌し、水層を除去した。このトルエン溶液にメタノール約170mLを加えて室温で1時間攪拌後、生じた不溶物を除去し、溶媒を留去した。残った固体にトルエン約20mLを加えて溶解させ、メタノール約130mLに滴下して30分攪拌し、再沈精製した。次に、精製した沈殿を回収し、この沈殿を真空乾燥することにより、重合体350mgを得た。この重合体を高分子化合物19と呼ぶ。得られた高分子化合物19のポリスチレン換算重量平均分子量は、 9.3×10^3 であり、数平均分子量は、 6.4×10^3 であった。

【0362】

実施例24（高分子化合物20の合成）

化合物H（22.0g、37mmol）、および2,2'-ビピリジル（15.5g、100mmol）を脱水したテトラヒドロフラン720mLに溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液を60℃まで昇温し、60℃でビス（1,5-シクロオクタジエン）ニッケル（0） $\{Ni(COD)_2\}$ （27.3g、100mmol）加え、攪拌しながら3時間反応させた。反応後、この反応液を室温（約25℃）まで冷却し、25%アンモニア水130mL/メタノール2L/イオン交換水2L混合溶液中に滴下して攪拌した後、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、その後、トルエン1.2Lに溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、トルエン層を、5.2%塩酸水2.5Lで3時間、4%アンモニア水2.5Lで2時間、さらにイオン交換水2.5Lで洗浄した。有機層にメタノール500mLを滴下して1時間攪拌し、上澄み液をデカンテーションで除去した。得られた沈殿物をトルエン1.2Lに溶解して、メタノール3.5Lに滴下して1時間攪拌し、ろ過して2時間減圧

乾燥した。収量は 11.45 g であった。この重合体を高分子化合物 20 と呼ぶ。ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 1.9 \times 10^5$ 、 $M_w = 5.6 \times 10^5$ であった。

【0363】

実施例 25 (高分子化合物 21 の合成)

化合物 H (7.35 g、12.3 mmol)、N、N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N、N'-ビス(4-t-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)-1,4-フェニレンジアミン (0.19 g、0.25 mmol) および 2,2'-ビピリジル (5.28 g、33.9 mmol) を脱水したテトラヒドロフラン 450 mL に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液を 60℃ まで昇温し、60℃ でビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0) $\{Ni(COD)_2\}$ (9.3 g、33.9 mmol) 加え、攪拌しながら 3 時間反応させた。反応後、この反応液を室温 (約 25℃) まで冷却し、25% アンモニア水 90 mL / メタノール 450 mL / イオン交換水 450 mL 混合溶液中に滴下して攪拌した後、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥し、その後、トルエン 700 mL に溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、トルエン層を、4% アンモニア水 750 mL で 2 時間、さらにイオン交換水 750 mL で洗浄した。有機層にメタノール 150 mL を滴下して 1 時間攪拌し、上澄み液をデカンテーションで除去した。得られた沈殿物をトルエン 300 mL に溶解して、メタノール 600 mL に滴下して 1 時間攪拌し、ろ過して 2 時間減圧乾燥した。収量は 4.7 g であった。この重合体を高分子化合物 21 と呼ぶ。ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 7.6 \times 10^4$ 、 $M_w = 6.6 \times 10^5$ であった。

【0364】

実施例 26 (高分子化合物 22 の合成)

化合物 H (4.5 g、7.5 mmol)、N、N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N、N'-ビス(4-t-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)-1,4-フェニレンジアミン (0.62 g、0.83 mmol) および 2,2'-ビピリジル (3.52 g、22.6 mmol) を脱水したテトラヒドロフラン 210 mL に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液を 60℃ まで昇温し、60℃ でビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0) $\{Ni(COD)_2\}$ (6.2 g、22.6 mmol) 加え、攪拌しながら 3 時間反応させた。反応後、この反応液を室温 (約 25℃) まで冷却し、25% アンモニア水 30 mL / メタノール 600 mL / イオン交換水 600 mL 混合溶液中に滴下して攪拌した後、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥し、その後、トルエン 450 mL に溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、トルエン層を、5.2% 塩酸水 500 mL で 3 時間、4% アンモニア水 500 mL で 2 時間、さらにイオン交換水 500 mL で洗浄した。有機層にメタノール 100 mL を滴下して 1 時間攪拌し、上澄み液をデカンテーションで除去した。得られた沈殿物をトルエン 250 mL に溶解して、メタノール 750 mL に滴下して 1 時間攪拌し、ろ過して 2 時間減圧乾燥した。収量は 4.6 g であった。この重合体を高分子化合物 22 と呼ぶ。ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 1.2 \times 10^5$ 、 $M_w = 3.9 \times 10^5$ であった。

【0365】

実施例 27

(溶液の調整)

上記で得た高分子化合物 20 を 67 重量%、高分子化合物 5 を 33 重量% の比率でトルエンに溶解し、ポリマー濃度 1.3 重量% のトルエン溶液を作製した。

(EL 素子の作製)

スパッタ法により 150 nm の厚みで ITO 膜を付けたガラス基板上に、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸 (Bayer 製、Baytron P AI 4083) の懸濁液を 0.2 μm メンブレンフィルターで濾過した液を用いて

、スピンコートにより 70 nm の厚みで薄膜を形成し、ホットプレート上で 200℃、10 分間乾燥した。次に、上記で得たトルエン溶液を用いて、スピンコートにより 1500 rpm の回転速度で成膜した。成膜後の膜厚は約 70 nm であった。さらに、これを減圧下 80℃で 1 時間乾燥した後、フッ化リチウムを約 4 nm 蒸着し、陰極としてカルシウムを約 5 nm、次いでアルミニウムを約 80 nm 蒸着して EL 素子を作製した。なお真空度が 1×10^{-4} Pa 以下に到達した後に金属の蒸着を開始した。得られた素子に電圧を印加することにより、この素子から 475 nm にピークを有する EL 発光が得られた。EL 発光の強度は電流密度にほぼ比例していた。

(寿命測定)

上記で得られた EL 素子を 100 mA/cm² の定電流で駆動し、輝度の時間変化を測定したところ、該素子は初期輝度が 2620 cd/m²、輝度半減時間が 41 時間であった。これを輝度-寿命の加速係数が 2 乗であると仮定して、初期輝度 400 cd/m² の値に換算したところ、半減寿命は 1760 時間となった。

【0366】

実施例 28

(溶液の調整)

上記で得た高分子化合物 21 を 71 重量%、高分子化合物 5 を 29 重量%の比率でトルエンに溶解し、ポリマー濃度 1.3 重量%のトルエン溶液を作製した。

(EL 素子の作製)

上記で得たトルエン溶液を用い、実施例 27 と同様の方法によって EL 素子を得た。得られた素子に電圧を印加することにより、この素子から 475 nm にピークを有する EL 発光が得られた。EL 発光の強度は電流密度にほぼ比例していた。

(寿命測定)

上記で得た EL 素子を 100 mA/cm² の定電流で駆動し、輝度の時間変化を測定したところ、該素子は初期輝度が 2930 cd/m²、輝度半減時間が 30 時間であった。これを輝度-寿命の加速係数が 2 乗であると仮定して、初期輝度 400 cd/m² の値に換算したところ、半減寿命は 1610 時間となった。

【0367】

実施例 37

(溶液の調整)

上記で得た高分子化合物 22 をトルエンに溶解し、ポリマー濃度 1.3 重量%のトルエン溶液を作製した。

(EL 素子の作製)

上記で得たトルエン溶液を用い、実施例 27 と同様の方法によって EL 素子を得た。得られた素子に電圧を印加することにより、この素子から 475 nm にピークを有する EL 発光が得られた。EL 発光の強度は電流密度にほぼ比例していた。

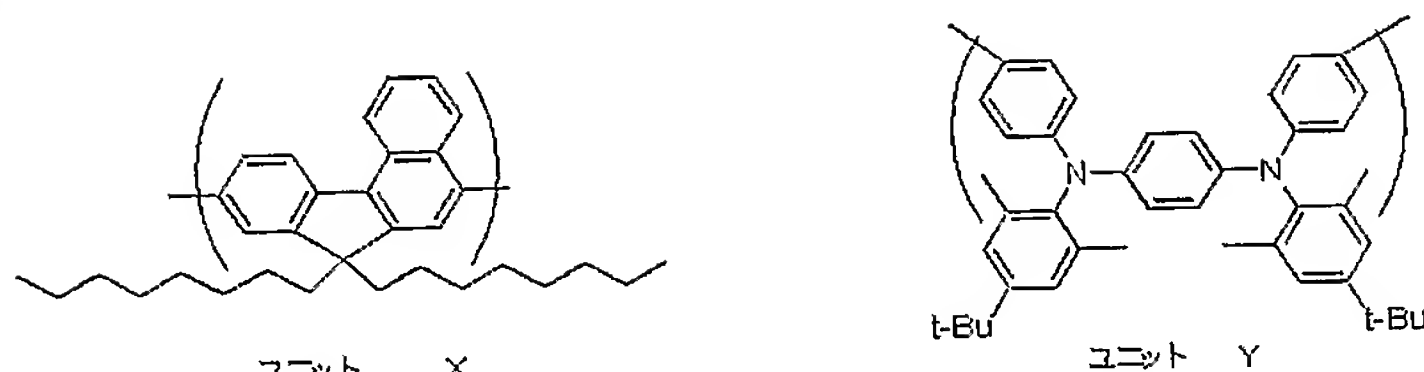
(寿命測定)

上記で得られた EL 素子を 100 mA/cm² の定電流で駆動し、輝度の時間変化を測定したところ、該素子は初期輝度が 2750 cd/m²、輝度半減時間が 19 時間であった。これを輝度-寿命の加速係数が 2 乗であると仮定して、初期輝度 400 cd/m² の値に換算したところ、半減寿命は 900 時間となった。

【表 3】

表3

表3							
				系内E/M- 組成比	初期輝度 (cd/m ²)	輝度半減寿 命(h)	400cd/m ² 換算寿命 (h)
	ポリマー1	ポリマー2	混合比	X:Y			
実施例27	高分子化合物20	高分子化合物5	67:33	90:10	2620	41	1752
実施例28	高分子化合物21	高分子化合物5	71:29	90:10	2930	30	1610
実施例37	高分子化合物22			90:10	2750	19	914



【0368】

実施例 29 (高分子化合物 23 の合成)

化合物 H (10.7 g、18 mmol)、および 2, 2'-ビピリジル (7.59 g、48.6 mmol) を脱水したテトラヒドロフラン 840 mL に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液を 60℃ まで昇温し、60℃ でビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) $\{Ni(COD)_2\}$ (13.4 g、48.6 mmol) 加え、攪拌しながら 3 時間反応させた。反応後、この反応液を室温 (約 25℃) まで冷却し、25% アンモニア水 60 mL / メタノール 1.3 L / イオン交換水 1.3 L 混合溶液中に滴下して攪拌した後、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥し、その後、トルエン 1 L に溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、トルエン層を、5.2% 塩酸水 1 L で 3 時間、4% アンモニア水 1 L で 2 時間、さらにイオン交換水 1 L で洗浄した。有機層をメタノール 2 L に滴下して 30 分攪拌し、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥させた。収量は 17.35 g であった。この重合体を高分子化合物 23 と呼ぶ。ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 7.6 \times 10^4$ 、 $M_w = 4.9 \times 10^5$ であった。

【0369】

実施例 30 (高分子化合物 24 の合成)

化合物 H (15.5 g、25.9 mmol)、上記で合成した N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス (4-tert-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル) -ベンジジン (9.05 g、11.1 mmol) および 2, 2'-ビピリジル (15.6 g、100 mmol) を脱水したテトラヒドロフラン 1.2 L に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液を 60℃ まで昇温し、60℃ でビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) $\{Ni(COD)_2\}$ (27.5 g、100 mmol) 加え、攪拌しながら 3 時間反応させた。反応後、この反応液を室温 (約 25℃) まで冷却し、25% アンモニア水 70 mL / メタノール 1.2 L / イオン交換水 1.2 L 混合溶液中に滴下して攪拌した後、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥し、その後、トルエン 1 L に溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、トルエン層を、5.2% 塩酸水 1 L で 3 時間、4% アンモニア水 1 L で 2 時間、さらにイオン交換水 1 L で洗浄した。有機層をメタノール 2 L に滴下して 30 分攪拌し、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥させた。収量は 17.45 g であった。この重合体を高分子化合物 24 と呼ぶ。ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 3.0 \times 10^4$ 、 $M_w = 3.5 \times 10^5$ であった。

【0370】

実施例 31 (高分子化合物 25 の合成)

化合物 H (0.5 g、0.84 mmol)、上記で合成した N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス (4-tert-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル) -ベンジジン (0.076 g、0.093 mmol) および 2, 2'-ビピリジル (0.35 g、2.2 mmol) を脱水したテトラヒドロフラン 70 mL に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液を 60℃ まで昇温し、60℃ でビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) $\{Ni(COD)_2\}$ (0.61 g、2.2 mmol) 加え、攪拌しながら 3 時間反応させた。反応後、この反応液を室温 (約 25℃) まで冷却し、25% アンモニア水 3 mL / メタノール 70 mL / イオン交換水 70 mL 混合溶液中に滴下して攪拌した後、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥し、その後、トルエン 70 mL に溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、トルエン層を、5.2% 塩酸水 60 mL で 3 時間、4% アンモニア水 60 mL で 2 時間、さ

らにイオン交換水 60 mL で洗浄した。有機層をメタノール 120 mL に滴下して 30 分攪拌し、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥させた。収量は 0.87 g であった。この重合体を高分子化合物 25 と呼ぶ。ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 4.5 \times 10^4$ 、 $M_w = 9.8 \times 10^4$ であった。

【0371】

実施例 32

(溶液の調整)

上記で得た高分子化合物 23 を 67 重量%、高分子化合物 24 を 33 重量%の比率でトルエンに溶解し、ポリマー濃度 1.3 重量%のトルエン溶液を作製した。

(EL 素子の作製)

上記で得たトルエン溶液を用い、実施例 27 と同様の方法によって EL 素子を得た。得られた素子に電圧を印加することにより、この素子から 470 nm にピークを有する EL 発光が得られた。EL 発光の強度は電流密度にほぼ比例していた。また該素子は 2.9 V から発光開始が見られ、最大発光効率 3.12 cd/A であった。

【0372】

実施例 38

(溶液の調整)

上記で得た高分子化合物 25 をトルエンに溶解し、ポリマー濃度 1.3 重量%のトルエン溶液を作製した。

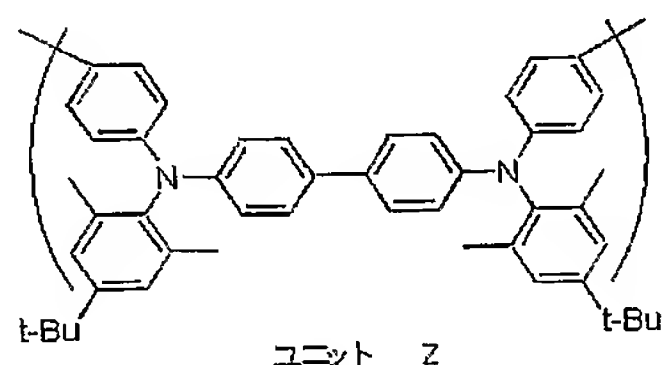
(EL 素子の作製)

上記で得たトルエン溶液を用い、実施例 27 と同様の方法によって EL 素子を得た。得られた素子に電圧を印加することにより、この素子から 460 nm にピークを有する EL 発光が得られた。EL 発光の強度は電流密度にほぼ比例していた。また該素子は 3.2 V から発光開始が見られ、最大発光効率 0.66 cd/A であった。

【0373】

【表 4】

	ポリマー-1	ポリマー-2	混合比	系内モノマー組成比 X:Z	最高発光効率 (cd/A)
実施例 32	高分子化合物 23	高分子化合物 24	67:33	90:10	3.12
実施例 38	高分子化合物 25			90:10	0.66



【0374】

実施例 33 (高分子化合物 26 の合成)

化合物 H (10.6 g、17.6 mmol)、N, N'-ビス (4-ブロモフェニル) -N, N'-ビス (4-tert-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル) -ベンジジン (0.29 g、0.36 mmol) および 2, 2'-ビピリジル (7.6 g、48.6 mmol) を脱水したテトラヒドロフラン 1100 mL に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液を 60℃まで昇温し、60℃でビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) $\{Ni(COD)_2\}$ (13.4 g、48.6 mmol) 加え、攪拌しながら 3 時間反応させた。反応後、この反応液を室温 (約 25℃) まで冷却し、25% アンモニア水 65 mL / メタノール 1100 mL / イオン交換水

1100 mL 混合溶液中に滴下して攪拌した後、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、その後、トルエン550 mLに溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、トルエン層を、5.2%塩酸水約550 mLで3時間、4%アンモニア水約550 mLで2時間、さらにイオン交換水約550 mLで洗浄した。有機層をメタノール約550 mLに滴下して30分攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥させた。得られた重合体の収量は6.3 gであった。この重合体を高分子化合物26と呼ぶ。ポリスチレン換算重量平均分子量は、 4.2×10^5 であり、数平均分子量は、 6.6×10^4 であった。

【0375】

実施例34 (高分子化合物27の合成)

化合物H (13.8 g、23.1 mmol)、N, N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N, N'-ビス(4-tert-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル)-ベンジジン (8.07 g、9.9 mmol) および2, 2'-ビピリジル (13.9 g、89.1 mmol) を脱水したテトラヒドロフラン1100 mLに溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液を60℃まで昇温し、60℃でビス(1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル(0) $\{Ni(COD)_2\}$ (24.5 g、89.1 mmol) 加え、攪拌しながら3時間反応させた。反応後、この反応液を室温(約25℃)まで冷却し、25%アンモニア水120 mL/メタノール2.4 L/イオン交換水2.4 L 混合溶液中に滴下して攪拌した後、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、その後、トルエン1 Lに溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、トルエン層を、5.2%塩酸水2 Lで3時間、4%アンモニア水2 Lで2時間、さらにイオン交換水2 Lで洗浄した。有機層をメタノール3 Lに滴下して30分攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥させた。得られた重合体の収量は13.36 gであった。この重合体を高分子化合物27と呼ぶ。ポリスチレン換算重量平均分子量は、 2.3×10^4 であり、数平均分子量は、 3.6×10^5 であった。

【0376】

実施例35

(溶液の調整)

上記で得た高分子化合物23を50重量%、高分子化合物24を50重量%の比率でトルエンに溶解し、ポリマー濃度1.3重量%のトルエン溶液を作製した。

(EL素子の作製)

上記で得たトルエン溶液を用い、実施例27と同様の方法によってEL素子を得た。得られた素子に電圧を印加することにより、この素子から460 nmにピークを有するEL発光が得られた。EL発光の強度は電流密度にほぼ比例していた。また該素子は2.7 Vから発光開始が見られ、最大発光効率 1.80 cd/A であった。

【0377】

実施例36

(溶液の調整)

上記で得た高分子化合物26を53重量%、高分子化合物27を47重量%の比率でトルエンに溶解し、ポリマー濃度1.3重量%のトルエン溶液を作製した。

(EL素子の作製)

上記で得たトルエン溶液を用い、実施例27と同様の方法によってEL素子を得た。得られた素子に電圧を印加することにより、この素子から470 nmにピークを有するEL発光が得られた。EL発光の強度は電流密度にほぼ比例していた。また該素子は3.8 Vから発光開始が見られ、最大発光効率 1.02 cd/A であった。

【0378】

【表 5】

	ホリマー-1	ホリマー-2	混合比	系内モノマー組成比 X:Z	最高発光効率 (cd/A)
実施例35	高分子化合物23	高分子化合物24	50:50	85:15	1.81
実施例36	高分子化合物26	高分子化合物27	53:47	85:15	1.02

実施例 7 3

化合物 H (0.90 g)、N, N-ビス (4-ブロモフェニル) -N- (4-t-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル) -アミン (0.62 g) および 2, 2'-ビピリジル (1.1 g) を脱水したテトラヒドロフラン 110 mL に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液に、ビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) $\{Ni(COD)_2\}$ (2.0 g) を加え、60℃まで昇温し、攪拌しながら 3 時間反応させた。反応後、この反応液を室温 (約 25℃) まで冷却し、25% アンモニア水 30 mL / メタノール 約 150 mL / イオン交換水 約 150 mL 混合溶液中に滴下して 1 時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥し、その後、トルエン 50 mL に溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、4% アンモニア水 約 50 mL を加え、2 時間攪拌した後に水層を除去した。有機層にイオン交換水 約 50 mL を加え 1 時間攪拌した後、水層を除去した。有機層はメタノール 約 100 mL に滴下して 1 時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥した。得られた共重合体 (以後、高分子化合物 49 と呼ぶ) の収量は 500 mg であった。ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 5.7 \times 10^4$ 、 $M_w = 1.5 \times 10^4$ であった。

【0379】

実施例 7 4

スパッタ法により 150 nm の厚みで ITO 膜を付けたガラス基板に、ポリ (エチレンジオキシチオフェン) / ポリスチレンスルホン酸の溶液 (バイエル社、Baytron P) を用いてスピンコートにより 70 nm の厚みで成膜して、ホットプレート上 200℃で 10 分間乾燥した。次に、高分子化合物 48 と高分子化合物 13 の 2:8 (重量比) 混合物が 1.5 wt% となるように調製したトルエン溶液を用いてスピンコートにより 1200 rpm の回転速度で成膜した。さらに、これを減圧下 90℃で 1 時間乾燥した後、フッ化リチウムを約 4 nm を蒸着し、陰極として、カルシウムを約 5 nm、次いでアルミニウムを約 70 nm 蒸着して、EL 素子を作製した。なお真空度が、 1×10^{-4} Pa 以下に到達したのち、金属の蒸着を開始した。

得られた素子に電圧を印加することにより、456 nm にピークを有する EL 発光が得られた。初期輝度を 956 cd/m^2 に設定し、輝度の減衰を測定したところ 20 時間後の輝度は 603 cd/m^2 であった。

【0380】

実施例 3 9 (高分子化合物 28 の合成)

化合物 H (0.30 g、0.55 mmol)、N, N'-ビス (4-ブロモフェニル) -N- (4-t-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル) -1, 4-フェニレンジアミン (0.40 g、0.55 mmol) および 2, 2'-ビピリジル (0.34 g、2.2 mmol) を脱水したテトラヒドロフラン 50 mL に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、ビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) $\{Ni(COD)_2\}$ (0.60 g、2.2 mmol) を加え、60℃まで昇温し、攪拌しながら 3 時間反応させた。反応後、この反応液を室温 (約 25℃) まで冷却し、25% アンモニア水 5 mL / メタノール 50 mL / イオン交換水 50 mL 混合溶液中に滴下して攪拌した後、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥し、その後、トルエン 50 mL に溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、トルエン

ン層を、4%アンモニア水約50 mLで2時間、さらにイオン交換水約50 mLで洗浄した。有機層をメタノール約100 mLに滴下して1時間攪拌し、ろ過して2時間減圧乾燥した。収量は0.30 gであった。この重合体を高分子化合物28と呼ぶ。ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 1.3 \times 10^4$ 、 $M_w = 6.4 \times 10^4$ であった。

【0381】

実施例40 (高分子化合物29の合成)

不活性雰囲気下にて化合物I (0.10 g、0.14 mmol)、N、N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N、N'-ビス(4-t-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)-1,4-フェニレンジアミン (0.10 g、0.14 mmol) をトルエン2.9 mLに溶解させ、これにテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0.003 g、0.0028 mmol)を加え、室温にて10分間攪拌した。つづいてテトラエチルアンモニウムハイドロオキサイド20%水溶液を0.5 mLを加え昇温し、2時間加熱還流した。そしてフェニルボロン酸(0.017 g、0.014 mmol)を加え1時間加熱還流した。加熱完了後室温まで冷却し、反応マスをメタノール30 mLに滴下し、析出した沈殿を濾別した。得られた沈殿は、メタノールで洗浄し、減圧乾燥を行い、固形物を得た。得られた固形物をトルエン3 mLに溶解させ、アルミナカラムで通液後、メタノール20 mLに滴下して1時間攪拌し、析出した沈殿を濾別した。得られた沈殿は、メタノールで洗浄し、減圧乾燥を行った。収量は0.070 gであった。この重合体を高分子化合物29と呼ぶ。ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 1.5 \times 10^4$ 、 $M_w = 3.0 \times 10^4$ であった。

【0382】

実施例41

(溶液の調整)

上記で得た高分子化合物28をトルエンに溶解し、ポリマー濃度1.3重量%のトルエン溶液を作製した。

(EL素子の作製)

上記で得たトルエン溶液を用い、実施例27と同様の方法によってEL素子を得た。得られた素子に電圧を印加することにより、この素子から490 nmにピークを有するEL発光が得られた。EL発光の強度は電流密度にほぼ比例していた。また該素子は3.7 Vから発光開始が見られ、最大発光効率 0.18 cd/A であった。

(寿命測定)

上記で得られたEL素子を 50 mA/cm^2 の定電流で駆動し、輝度の時間変化を測定したところ、該素子は初期輝度が 48 cd/m^2 、輝度半減時間が1348時間であった。これを輝度-寿命の加速係数が2乗であると仮定して、初期輝度 100 cd/m^2 の値に換算したところ、半減寿命は311時間となった。

【0383】

実施例42

(溶液の調整)

上記で得た高分子化合物29をトルエンに溶解し、ポリマー濃度1.3重量%のトルエン溶液を作製した。

(EL素子の作製)

上記で得たトルエン溶液を用い、実施例27と同様の方法によってEL素子を得た。得られた素子に電圧を印加することにより、この素子から485 nmにピークを有するEL発光が得られた。EL発光の強度は電流密度にほぼ比例していた。また該素子は4.2 Vから発光開始が見られ、最大発光効率 0.36 cd/A であった。

(寿命測定)

上記で得られたEL素子を 50 mA/cm^2 の定電流で駆動し、輝度の時間変化を測定したところ、該素子は初期輝度が 114 cd/m^2 、輝度半減時間が86時間であった。これを輝度-寿命の加速係数が2乗であると仮定して、初期輝度 100 cd/m^2 の値に

換算したところ、半減寿命は 118 時間となった。

【0384】

実施例 43 (高分子化合物 32 の合成)

化合物 H (1.6 g)、N, N' - ビス (4-ブロモフェニル) - N, N' - ビス (4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニル) - 1,4-フェニレンジアミン (0.2 g) および 2,2'-ビピリジル (1.4 g) を脱水したテトラヒドロフラン 83 mL に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液に、ビス (1,5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) $\{Ni(COD)_2\}$ (2.5 g) を加え、60℃まで昇温し、攪拌しながら反応させた。0.5 時間 1-ブロモピレン (0.08 g) を加え、さらに 2.5 時間反応させた。この反応液を室温 (約 25℃) まで冷却し、25%アンモニア水 12 mL / メタノール 約 80 mL / イオン交換水 約 80 mL 混合溶液中に滴下して 1 時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥し、その後、トルエン 100 mL に溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、3 時間攪拌した後に水層を除去した。次に 4%アンモニア水 約 200 mL を加え、2 時間攪拌した後に水層を除去した。さらに有機層にイオン交換水 約 200 mL を加え、1 時間攪拌した後、水層を除去した。有機層にメタノール 50 mL を加え、デカンテーションで析出した沈殿物を捕集し、トルエン 50 mL に溶かした後、これをメタノール 約 200 mL に滴下して 1 時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥した。得られた高分子化合物 (以後、高分子化合物 32 と呼ぶ) の収量は 1.0 g であった。ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 1.5 \times 10^5$ 、 $M_w = 4.1 \times 10^5$ であった。

【0385】

実施例 44 (高分子化合物 33 の合成)

化合物 H (1.65 g) および 2,2'-ビピリジル (1.1 g) を脱水したテトラヒドロフラン 83 mL に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液を 60℃まで昇温し、ビス (1,5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) $\{Ni(COD)_2\}$ (2.0 g) を加え、さらに 0.5 時間後、4-tert-ブチルブロモベンゼン (0.05 g) を加え、さらに保温しながら 3 時間反応させた。反応後、室温 (約 25℃) まで冷却し、25%アンモニア水 11 mL / メタノール 約 110 mL / イオン交換水 約 110 mL 混合溶液中に滴下して 1 時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥し、その後、トルエン 100 mL に溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、5.2%塩酸水 200 mL を加え、3 時間攪拌した後に水層を除去した。次に 4%アンモニア水 約 200 mL を加え、2 時間攪拌した後に水層を除去した。さらに有機層にイオン交換水 約 200 mL を加え 1 時間攪拌した後、水層を除去した。有機層をメタノール 500 mL に滴下し 1 時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥した。得られた高分子化合物 (以後、高分子化合物 33 と呼ぶ) の収量は 1.0 g であった。ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 4.5 \times 10^4$ 、 $M_w = 4.3 \times 10^5$ であった。

【0386】

実施例 45 (高分子化合物 34 の合成)

化合物 H (4.897 g)、2,2'-ビピリジル (3.795 g) を脱水したテトラヒドロフラン 324 mL に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。60℃まで昇温後、窒素雰囲気下において、この溶液に、ビス (1,5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) $\{Ni(COD)_2\}$ (6.684 g) を加え、攪拌した。攪拌後、20 分の時点でトリフロロメチルベンゼン (0.184 g) を加え更に 3 時間反応させた。この反応液を室温まで冷却し、25%アンモニア水 32 mL / メタノール 324 mL / イオン交換水 324 mL 混合溶液中に滴下して 1 時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥した。得られた高分子化合物 (以後、高分子化合物 34 と呼ぶ) の収量は 4

79 gであった。ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 8.4 \times 10^4$ 、 $M_w = 3.6 \times 10^5$ であった。

【0387】

実施例 46 (高分子化合物 35 の合成)

化合物 H (4.897 g)、2, 2'-ビピリジル (3.795 g) を脱水したテトラヒドロフラン 324 mL に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。60℃まで昇温後、窒素雰囲気下において、この溶液に、ビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) $\{Ni(COD)_2\}$ (6.684 g) を加え、攪拌した。攪拌後、20 分の時点でペンタフロロベンゼン (0.202 g) を加え更に 3 時間反応させた。この反応液を室温まで冷却し、25%アンモニア水 32 mL / メタノール 324 mL / イオン交換水 324 mL 混合溶液中に滴下して 1 時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥した。得られた高分子化合物 (以後、高分子化合物 35 と呼ぶ) の収量は 4.74 g であった。ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 6.4 \times 10^4$ 、 $M_w = 2.1 \times 10^5$ であった。

【0388】

実施例 47 (高分子化合物 36 の合成)

化合物 H (1.8 g)、N, N'-ビス (4-ブロモフェニル) -N, N'-ビス (4-t-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル) -1, 4-フェニレンジアミン (0.1 g) および 2, 2'-ビピリジル (1.4 g) を脱水したテトラヒドロフラン 180 mL に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液を 60℃まで昇温し、ビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) $\{Ni(COD)_2\}$ (2.5 g) を加え、さらに 0.5 時間後、4-ブロモ-N, N-ジフェニルアニリン (0.1 g) を加え、さらに保温しながら 3 時間反応させた。反応後、室温 (約 25℃) まで冷却し、25%アンモニア水 12 mL / メタノール 約 180 mL / イオン交換水 約 180 mL 混合溶液中に滴下して 1 時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥し、その後、トルエン 100 mL に溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、5.2%塩酸水 約 200 mL を加え、3 時間攪拌した後に水層を除去した。次に 4%アンモニア水 約 200 mL を加え、2 時間攪拌した後に水層を除去した。さらに有機層にイオン交換水 約 200 mL を加え 1 時間攪拌した後、水層を除去した。有機層にメタノール 40 mL を加え、デカンテーションで析出した沈殿物を捕集し、トルエン 50 mL に溶かした後、これをメタノール 約 200 mL に滴下して 1 時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥した。得られた高分子化合物 (以後、高分子化合物 36 と呼ぶ) の収量は 1.0 g であった。ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 6.2 \times 10^4$ 、 $M_w = 1.4 \times 10^5$ であった。

【0389】

実施例 48 (高分子化合物 37 の合成)

化合物 H 2.15 g と N, N'-ビス (4-ブロモフェニル) -N, N'-ビス (4-t-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル) -1, 4-フェニレンジアミン 1.71 g と 5-クロロフェナントロリン 0.125 g と 2, 2'-ビピリジル 2.9 g とを反応容器に仕込んだ後、反応系内を窒素ガスで置換した。これに、あらかじめアルゴンガスでバブリングして、脱気したテトラヒドロフラン (脱水溶媒) 200 g を加えた。次に、この混合溶液に、ビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) を 4.2 g を加え、室温で 10 分間攪拌した後、60℃で 3 時間反応した。なお、反応は、窒素ガス雰囲気中で行った。

反応後、この反応溶液を冷却した後、この溶液に、メタノール 150 mL / イオン交換水 150 mL 混合溶液をそそぎ込み、約 1 時間攪拌した。次に、生成した沈殿を濾過し、回収した。この沈殿を減圧乾燥した後、トルエンに溶解した。このトルエン溶液を濾過し、

不溶物を除去した後、このトルエン溶液を、アルミナを充填したカラムを通すことで精製した。次に、このトルエン溶液を、約1規定塩酸で洗浄し、静置、分液した後、トルエン溶液を回収した。次に、このトルエン溶液を、約3%アンモニア水で洗浄し、静置、分液した後、トルエン溶液を回収した。次に、このトルエン溶液を水洗し、静置、分液した後、トルエン溶液を回収した。次に、このトルエン溶液を、メタノール中にそそぎ込み、再沈精製した。生成した沈殿をろ過により、回収した。次に、この沈殿を減圧乾燥して、重合体0.8gを得た。この重合体を高分子化合物37と呼ぶ。得られた高分子化合物37のポリスチレン換算重量平均分子量は、 2.4×10^4 であり、数平均分子量は、 7.1×10^3 であった。

【0390】

実施例49 (高分子化合物38の合成)

化合物H (2.9g)、N, N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N, N'-ビス(4-t-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル)-1, 4-フェニレンジアミン(0.4g)および2, 2'-ビピリジル(2.5g)を脱水したテトラヒドロフラン150mLに溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液を60℃まで昇温し、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル(0) $\{Ni(COD)_2\}$ (4.5g)を加え、さらに0.5時間後、3-ブロモキノリン(0.1g)を加え、さらに保温しながら3時間反応させた。反応後、室温(約25℃)まで冷却し、25%アンモニア水22mL/メタノール約150mL/イオン交換水約150mL混合溶液中に滴下して1時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、その後、トルエン180mLに溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、5.2%塩酸水約350mLを加え、3時間攪拌した後に水層を除去した。次に4%アンモニア水約350mLを加え、2時間攪拌した後に水層を除去した。さらに有機層にイオン交換水約350mLを加え1時間攪拌した後、水層を除去した。有機層にメタノール70mLを加え、デカンテーションで析出した沈殿物を捕集し、トルエン200mLに溶かした後、これをメタノール約600mLに滴下して1時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥した。得られた共重合体(以後、高分子化合物38と呼ぶ)の収量は2.0gであった。ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 8.6 \times 10^4$ 、 $M_w = 2.6 \times 10^5$ であった。

【0391】

実施例50 (高分子化合物40の合成)

化合物H 1.88gとN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(4-t-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル)-ベンジジン 1.1gと2, 2'-ビピリジル1.68gとを反応容器に仕込んだ後、反応系内を窒素ガスで置換した。これに、あらかじめアルゴンガスでバブリングして、脱気したテトラヒドロフラン(脱水溶媒)150gを加えた。次に、この混合溶液に、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)を3.0gを加え、室温で10分間攪拌した後、60℃で3時間反応した。なお、反応は、窒素ガス雰囲気中で行った。

反応後、この反応溶液を冷却した後、この溶液に、25%アンモニア水20mL/メタノール150mL/イオン交換水150mL混合溶液をそそぎ込み、約1時間攪拌した。次に、生成した沈殿を濾過し、回収した。この沈殿を減圧乾燥した後、トルエンに溶解した。このトルエン溶液を濾過し、不溶物を除去した後、このトルエン溶液を、アルミナを充填したカラムを通すことで精製した。次に、このトルエン溶液を、約3%アンモニア水で洗浄し、静置、分液した後、トルエン溶液を回収、次に、このトルエン溶液を水洗し、静置、分液した後、トルエン溶液を回収した。次に、このトルエン溶液を、メタノール中にそそぎ込み、再沈生成した。

次に、生成した沈殿を回収し、この沈殿を減圧乾燥して、重合体1.1gを得た。この重合体を高分子化合物39と呼ぶ。得られた高分子化合物40のポリスチレン換算重量平均分子量は、 1.1×10^5 であり、数平均分子量は、 2.3×10^4 であった。

【0392】

実施例 5 1 駆動電圧

(溶液の調整)

上記で得た高分子化合物 3 2 をトルエンに溶解し、ポリマー濃度 1. 5 重量%のトルエン溶液を作製した。

(素子の作製)

スパッタ法により 150 nm の厚みで ITO 膜を付けたガラス基板上に、ポリ (3, 4) エチレンジオキシチオフエン/ポリスチレンスルホン酸 (Bayer 製、Baytron P AI 4083) の懸濁液を 0. 2 μ m メンブランフィルターで濾過した液を用いて、スピンコートにより 70 nm の厚みで薄膜を形成し、ホットプレート上で 200 °C、10 分間乾燥した。次に、上記で得たトルエン溶液を用いて、スピンコートにより 1500 rpm の回転速度で成膜した。成膜後の膜厚は約 70 nm であった。さらに、これを減圧下 80 °C で 1 時間乾燥した後、陰極としてバリウムを約 5 nm、次いでアルミニウムを約 80 nm 蒸着した。なお真空度が 1×10^{-4} Pa 以下に到達した後に金属の蒸着を開始した。蒸着後、UV 硬化型の封止剤とガラス板を用いて窒素雰囲気下で封止を行ない、素子を作製した。

(電流-電圧-輝度特性の測定)

上記で得られた素子において、発光部面積 4 mm² あたり 5 mA 刻みでステップ的に増大する電流を 100 mA まで流すことにより、電流 (I) - 電圧 (V) - 輝度 (L) 特性を測定した。輝度測定は、(株) トプコン製輝度計 BM-8 を用いた。測定によって得られた V-L カーブから、30000 cd/m² における電圧を読み取り比較したところ、該素子は 17. 0 V を示した。

【0393】

実施例 5 2 駆動電圧

(溶液の調整)

上記で得た高分子化合物 3 の比率でトルエンに溶解し、1. 5 重量%のトルエン溶液を作製した。

(EL 素子の作製)

スパッタ法により 150 nm の厚みで ITO 膜を付けたガラス基板上に、ポリ (3, 4) エチレンジオキシチオフエン/ポリスチレンスルホン酸 (Bayer 製、Baytron P AI 4083) の懸濁液を 0. 2 μ m メンブランフィルターで濾過した液を用いて、スピンコートにより 70 nm の厚みで薄膜を形成し、ホットプレート上で 200 °C、10 分間乾燥した。次に、上記で得たトルエン溶液を用いて、スピンコートにより 1500 rpm の回転速度で成膜した。成膜後の膜厚は約 70 nm であった。さらに、これを減圧下 80 °C で 1 時間乾燥した後、陰極としてバリウムを約 5 nm、次いでアルミニウムを約 80 nm 蒸着した。なお真空度が 1×10^{-4} Pa 以下に到達した後に金属の蒸着を開始した。蒸着後、UV 硬化型の封止剤とガラス板を用いて窒素雰囲気下で封止を行ない、素子を作製した。

(電流-電圧-輝度特性の測定)

上記で得られた素子において、発光部面積 4 mm² あたり 5 mA 刻みでステップ的に増大する電流を 100 mA まで流すことにより、電流 (I) - 電圧 (V) - 輝度 (L) 特性を測定した。輝度測定は、(株) トプコン製輝度計 BM-8 を用いた。測定によって得られた V-L カーブから、30000 cd/m² における電圧を読み取り比較したところ、該素子は 18. 6 V を示した。

【0394】

【表 6】

		Mn	Mw	駆動電圧 (30000cd/m ²)
実施例 51	高分子化合物 32	1.5E+05	4.1E+05	17.00
実施例 52	高分子化合物 3	1.3E+05	5.8E+05	18.60

【0395】

実施例 53 寿命測定

(溶液の調整)

上記で得た高分子化合物 33 を 75 重量%、高分子化合物 40 を 25 重量%の比率でトルエンに溶解し、ポリマー濃度 1.3 重量%のトルエン溶液を作製した。

(EL素子の作製)

上記で得たトルエン溶液を用い、実施例 27 と同様の方法によって EL 素子を得た。得られた素子に電圧を印加することにより、この素子から 460 nm にピークを有する EL 発光が得られた。EL 発光の強度は電流密度にほぼ比例していた。

(寿命測定)

上記で得られた EL 素子を 100 mA/cm² の定電流で駆動し、輝度の時間変化を測定したところ、該素子は初期輝度が 2000 cd/m²、輝度半減時間が 21.8 時間であった。これを輝度-寿命の加速係数が 2 乗であると仮定して、初期輝度 400 cd/m² の値に換算したところ、半減寿命は 545 時間となった。

【0396】

実施例 67 寿命測定

(溶液の調整)

上記で得た高分子化合物 23 を 75 重量%、高分子化合物 40 を 25 重量%の比率でトルエンに溶解し、ポリマー濃度 1.3 重量%のトルエン溶液を作製した。

(EL素子の作製)

上記で得たトルエン溶液を用い、実施例 27 と同様の方法によって EL 素子を得た。得られた素子に電圧を印加することにより、この素子から 460 nm にピークを有する EL 発光が得られた。EL 発光の強度は電流密度にほぼ比例していた。

(寿命測定)

上記で得られた EL 素子を 100 mA/cm² の定電流で駆動し、輝度の時間変化を測定したところ、該素子は初期輝度が 1295 cd/m²、輝度半減時間が 48.0 時間であった。これを輝度-寿命の加速係数が 2 乗であると仮定して、初期輝度 400 cd/m² の値に換算したところ、半減寿命は 503 時間となった。

【0397】

【表 7】

		Mn	Mw	輝度半減寿命(400cd/m ²)
実施例53	高分子化合物33	7.7E+04	4.4E+05	545
	高分子化合物40	2.2E+04	1.1E+05	
実施例67	高分子化合物23	7.6E+04	4.9E+05	503
	高分子化合物40	2.2E+04	1.1E+05	

【0398】

実施例 54 (高分子化合物 30 の合成)

化合物 H (4.75 g)、N, N'-ビス (4-ブロモフェニル) -N, N'-ビス (4-t-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル) -1, 4-フェニレンジアミン (0.309 g) および 2, 2'-ビピリジル (3.523 g) を脱水したテトラヒドロフラン 60 mL に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。60℃まで昇温後、窒素雰囲気下において、この溶液に、ビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) {Ni(COD)₂} (6.204 g) を加え、攪拌しながら 3 時間反応させた。この反応液を室温まで冷却し、25%アンモニア水 30 mL/メタノール 60 mL/イオン交換水 60 mL 混合溶液中に滴下して 1 時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥した。その後、トルエン 25 mL に溶解させてからろ過を行い、つづいてアルミナカラムを通して精製した。次に 5.2%塩酸水 493 mL を加え 3 時間攪拌した後に水層を除去した。次に 4%アンモニア水 493 mL を加え、2 時間攪拌した後に水層を除去した。さらに有機層にイオン交換水約 493 mL を加え 1 時間攪拌した後、水層を除

去した。有機層にメタノール 150 ml を加え、デカンテーションで析出した沈殿物を捕集し、トルエン 150 ml に溶かした後、これをメタノール約 600 mL に滴下して 1 時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥した。得られた共重合体（以後、高分子化合物 30 と呼ぶ）の収量は 2.8 g であった。ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 7.3 \times 10^4$ 、 $M_w = 2.2 \times 10^5$ であった。

【0399】

実施例 55 （高分子化合物 31 の合成）

化合物 H 12.6 g と N、N' -ビス（4-ブロモフェニル）-N、N' -ビス（4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニル）-1,4-フェニレンジアミン 6.68 g と 2,2'-ビピリジル 11.7 g とを反応容器に仕込んだ後、反応系内を窒素ガスで置換した。これに、あらかじめアルゴンガスでバブリングして、脱気したテトラヒドロフラン（脱水溶媒）1100 g を加えた。次に、この混合溶液に、ビス（1,5-シクロオクタジエン）ニッケル（0）を 20.6 g を加え、室温で 10 分間攪拌した後、60℃で 3 時間反応した。なお、反応は、窒素ガス雰囲気中で行った。

反応後、この反応溶液を冷却した後、この溶液に、25%アンモニア水 150 ml / メタノール 500 ml / イオン交換水 500 ml 混合溶液をそそぎ込み、約 1 時間攪拌した。次に、生成した沈殿を濾過し、回収した。この沈殿を減圧乾燥した後、トルエンに溶解した。このトルエン溶液を濾過し、不溶物を除去した後、このトルエン溶液を、アルミナを充填したカラムを通すことで精製した。次に、このトルエン溶液を、約 3% アンモニア水で洗浄し、静置、分液した後、トルエン溶液を回収、次に、このトルエン溶液を水洗し、静置、分液した後、トルエン溶液を回収した。次に、このトルエン溶液を、メタノール中にそそぎ込み、再沈生成した。

次に、生成した沈殿を回収し、この沈殿を減圧乾燥して、重合体 8.5 g を得た。この重合体を高分子化合物 31 と呼ぶ。得られた高分子化合物 31 のポリスチレン換算重量平均分子量は、 7.7×10^4 であり、数平均分子量は、 2.0×10^4 であった。

【0400】

実施例 56

高分子化合物 30 と高分子化合物 31 を重量比 67 : 33 の割合で混合し、キシレンとビシクロヘキシルを重量比 1 : 1 の割合で混合した溶媒に、1.5 wt % の濃度となるように溶解させ、溶液を作成した。

【0401】

実施例 58 （高分子化合物 43 の合成）

混合物 H-1（1.98 g）、および 2,2'-ビピリジル（1.39 g）を脱水したテトラヒドロフラン 180 ml に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液を 60℃まで昇温し、60℃でビス（1,5-シクロオクタジエン）ニッケル（0） $\{Ni(COD)_2\}$ （2.45 g）加え、攪拌しながら 3 時間反応させた。反応後、この反応液を室温（約 25℃）まで冷却し、25%アンモニア水 12 ml / メタノール 180 ml / イオン交換水 180 ml 混合溶液中に滴下して攪拌した後、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥し、高分子化合物 43 を得た。ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 9.4 \times 10^4$ 、 $M_w = 4.8 \times 10^5$ であった。

【0402】

実施例 59 （高分子化合物 44 の合成）

化合物 H（1.98 g）および 2,2'-ビピリジル（1.39 g）を脱水したテトラヒ

ドロフラン 180 ml に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液を 60℃まで昇温し、60℃でビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0) $\{Ni(COD)_2\}$ (2.45 g) 加え、攪拌しながら3時間反応させた。反応後、この反応液を室温(約 25℃)まで冷却し、25%アンモニア水 12 ml / メタノール 180 ml / イオン交換水 180 ml 混合溶液中に滴下して攪拌した後、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、高分子化合物 44 を得た。ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 5.9 \times 10^4$ 、 $M_w = 2.1 \times 10^5$ であった。

本実施例 59 に用いた化合物 H を HPLC 分析したところ、LC 面百値で化合物 H が 99.86%、化合物 W-1 および化合物 W-2 が合計で 0.06% 検出された。

【0403】

実施例 60 (高分子化合物 45 の合成)

化合物 H (4.500 g)、N, N' - ビス(4-ブロモフェニル) - N, N' - ビス(4-t-ブチル-2,6-ジメチルフェニル) - 1,4-フェニレンジアミン (0.617 g)、2,2'-ビピリジル (3.523 g) を脱水したテトラヒドロフラン 211 mL に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。60℃まで昇温後、窒素雰囲気下において、この溶液に、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0) $\{Ni(COD)_2\}$ (6.204 g) を加え、攪拌しながら3時間反応させた。この反応液を室温まで冷却し、25%アンモニア水 30 mL / メタノール 211 mL / イオン交換水 211 mL 混合溶液中に滴下して1時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥した。その後、トルエン 251 mL に溶解させてからろ過を行い、つづいてアルミナカラムを通して精製した。次に 5.2% 塩酸水 493 mL を加え3時間攪拌した後に水層を除去した。次に 4% アンモニア水 493 mL を加え、2時間攪拌した後に水層を除去した。さらに有機層にイオン交換水約 493 mL を加え1時間攪拌した後、水層を除去した。有機層を攪拌しながらメタノール 110 mL を約 30 分かけて滴下した。上澄み液を回収し、この溶媒を留去した。残った固体にトルエン 14 mL を加えて攪拌し、完溶させた後メタノール 220 mL に滴下し、30分攪拌した。生じた沈殿を回収し、2時間減圧乾燥することにより、重合体 0.2 g を得た。この重合体を高分子化合物 45 と呼ぶ。得られた高分子化合物 45 の数平均分子量は 7.6×10^3 であり、重量平均分子量は 5×10^4 であった。

【0404】

実施例 61 (高分子化合物 46 の合成)

化合物 H (1.0 g)、N, N' - ビス(4-ブロモフェニル) - N, N' - ビス(4-t-ブチル-2,6-ジメチルフェニル) - 1,4-フェニレンジアミン (0.15 g) および 2,2'-ビピリジル (0.76 g) を脱水したテトラヒドロフラン 50 mL に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液に、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0) $\{Ni(COD)_2\}$ (1.3 g) 加え、60℃まで昇温し、攪拌しながら反応させた。この反応液を室温(約 25℃)まで冷却し、25%アンモニア水 5 mL / メタノール約 50 mL / イオン交換水約 50 mL 混合溶液中に滴下して1時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、その後、トルエン 50 mL に溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、4% アンモニア水約 50 mL を加え、2時間攪拌した後に水層を除去した。さらに有機層にイオン交換水約 50 mL を加え1時間攪拌した後、水層を除去した。有機層をメタノール 100 mL に滴下して1時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥した。得られた共重合体(以後、高分子化合物 46 と呼ぶ)の収量は 0.55 g であった。ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 3.3 \times 10^4$ 、 $M_w = 9.7 \times 10^4$ であった。

【0405】

実施例 62 (高分子化合物 47 の合成)

化合物 H (0.727 g)、N, N' - ビス (4 - ブロモフェニル) - N, N' - ビス (4 - t - ブチル - 2, 6 - ジメチルフェニル) - 1, 4 - フェニレンジアミン (0.100 g)、水 (0.039 g)、2, 2' - ビピリジル (0.63 g) を脱水したテトラヒドロフラン 81 mL に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。60℃まで昇温後、窒素雰囲気下において、この溶液に、ビス (1, 5 - シクロオクタジエン) ニッケル (0) $\{Ni(COD)_2\}$ (1.114 g) を加え、攪拌し、3 時間反応させた。この反応液を室温まで冷却し、25%アンモニア水 5 mL / メタノール 81 mL / イオン交換水 81 mL 混合溶液中に滴下して 1 時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過し、つづいて 2 時間減圧乾燥した。その後、トルエン 41 mL に溶解させてからろ過を行い、つづいてアルミナカラムを通して精製した。次に 5.2%塩酸水 80 mL を加え 3 時間攪拌した後水層を除去した。次に 4%アンモニア水 80 mL を加え、2 時間攪拌した後水層を除去した。さらに有機層にイオン交換水約 80 mL を加え 1 時間攪拌した後、水層を除去した。有機層をメタノール 127 mL に注加して 1 時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥した。得られた共重合体 (以後、高分子化合物 47 と呼ぶ) の収量は 0.466 g であった。ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 3.9 \times 10^4$ 、 $M_w = 1.7 \times 10^5$ であった。

【0406】

実施例 63 (高分子化合物 48 の合成)

化合物 H (0.727 g)、N, N' - ビス (4 - ブロモフェニル) - N, N' - ビス (4 - t - ブチル - 2, 6 - ジメチルフェニル) - 1, 4 - フェニレンジアミン (0.100 g)、2, 2' - ビピリジル (0.63 g) を脱水したテトラヒドロフラン 81 mL に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。60℃まで昇温後、窒素雰囲気下において、この溶液に、ビス (1, 5 - シクロオクタジエン) ニッケル (0) $\{Ni(COD)_2\}$ (1.11 g) を加え、攪拌し、5 時間反応させた。この反応液を室温まで冷却し、25%アンモニア水 5 mL / メタノール 41 mL / イオン交換水 41 mL 混合溶液中に滴下して 1 時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥した。その後、トルエン 41 mL に溶解させてからろ過を行い、つづいてアルミナカラムを通して精製した。次に 5.2%塩酸水 80 mL を加え 3 時間攪拌した後水層を除去した。次に 4%アンモニア水 80 mL を加え、2 時間攪拌した後水層を除去した。さらに有機層にイオン交換水約 80 mL を加え 1 時間攪拌した後、水層を除去した。有機層をメタノール 127 mL に注加して 1 時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥した。得られた共重合体 (以後、高分子化合物 48 と呼ぶ) の収量は 0.351 g であった。ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 2.9 \times 10^4$ 、 $M_w = 2.6 \times 10^5$ であった。

【0407】

実施例 68

(EL 素子の作製)

スパッタ法により 150 nm の厚みで ITO 膜を付けたガラス基板上に、ポリ (3, 4 - エチレンジオキシチオフェン / ポリスチレンスルホン酸 (Bayer 製、Baytron P AI 4083) の懸濁液を 0.2 μ m メンブランフィルターで濾過した液を用いて、スピンコートにより 70 nm の厚みで薄膜を形成し、ホットプレート上で 200℃、10 分間乾燥した。次に、上記で得たトルエン溶液を用いて、スピンコートにより 1500 rpm の回転速度で成膜した。成膜後の膜厚は約 70 nm であった。さらに、これを減圧下 80℃で 1 時間乾燥した後、フッ化リチウムを約 4 nm 蒸着し、陰極としてカルシウムを約 5 nm、次いでアルミニウムを約 80 nm 蒸着して EL 素子を作製した。なお真空度が 1×10^{-4} Pa 以下に到達した後に金属の蒸着を開始した。

<発光効率>

得られた素子に電圧を印加することにより、この素子から EL 発光が得られた。EL 発光の強度は電流密度にほぼ比例していた。得られた各高分子化合物の最大発光効率を表 9 に

示す。

【表 8】

	重量平均分子量 (Mw)	最大発光効率 (cd/A)
高分子化合物 45	5.5×10^4	2.24
高分子化合物 46	9.7×10^4	2.26
高分子化合物 47	1.7×10^5	3.05
高分子化合物 48	2.6×10^5	3.02

【0408】

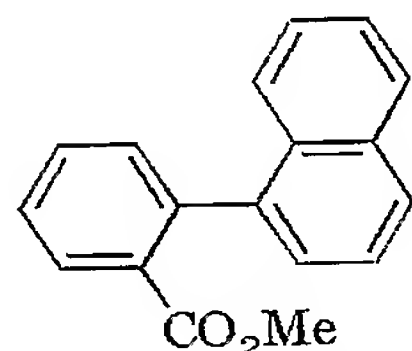
実施例 69 <化合物 AB の合成>

(化合物 X の合成)

アルゴンガスで置換した 10 L セパラブルフラスコにブromo安息香酸メチル 619 g、炭酸カリウム 904 g、1-ナフチルボロン酸 450 g を加え、トルエン 3600 ml および水 4000 ml を加えて攪拌する。テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0) 300 g を加えてから加熱還流し、そのまま 3 時間攪拌した。室温まで冷却後分液し、水 2000 ml で洗浄した。溶媒を留去したのち、トルエンを用いてシリカゲルカラム精製を行った。得られたクルドを濃縮しヘキサン 774 ml で 2 回洗浄し、乾燥することにより化合物 X を 596.9 g、白色固体として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3)

δ 8.03 (1H, d)、7.88 (1H, d)、7.85 (1H, d)、7.62~7.56 (1H, m)、7.53~7.30 (7H, m)、3.36 (3H, s)



化合物X

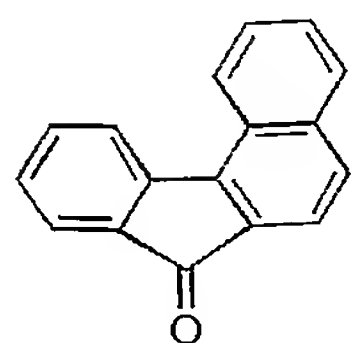
【0409】

(化合物 Y の合成)

2 L フラスコをアルゴン置換し、ポリリン酸 340 g、メタンスルホン酸 290 ml を加え、均一になるまで攪拌した。この溶液に上記で合成した化合物 X 50.0 g (0.19 モル) を加えた。50℃で 8 時間攪拌後、室温まで放冷し、2 L の氷水中に滴下した。結晶をろ過、水洗し、減圧乾燥したところ、56.43 g の化合物 Y の粗生成物を得た。ベンズアントロンとの混合物であったが精製はおこなわず、次の工程に用いた。

MS [APCI (positive)]

m/z : 231.1 ($[\text{M}+\text{H}]^+$)



化合物Y

【0410】

(化合物 Z の合成)

1 L 3 口フラスコを窒素置換し、上記で合成した化合物 Y 12.0 g、ジエチレン

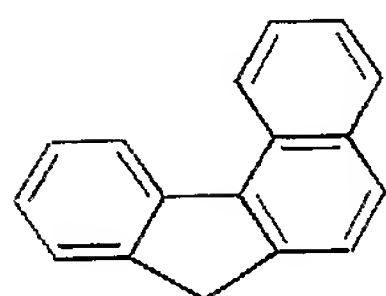
リコール 250 ml、ヒドラジン 1 水和物 15 ml 加え、180℃で4.5時間攪拌した。室温まで放冷した後、水 1 L 加え、500 ml のトルエンで3回抽出した。トルエン相を合わせ、塩酸、水、飽和食塩水で洗浄し、20 g のシリカゲルを通した後、溶媒を留去したところ、6.66 g の化合物 Z の粗生成物を得た。ベンズアントロンとの混合物であったが精製はおこなわず、次の工程に用いた。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3)

δ 8.78 (1H, d)、8.41 (1H, d) 7.97 (1H, d)、7.83 (1H, d)、7.72~7.63 (3H, m)、7.57~7.47 (2H, m)、7.39~7.33 (1H, m), 4.03 (2H, s)

MS [APCI (positive)]

m/z : 217.1 ($[\text{M}+\text{H}]^+$)



化合物 Z

(化合物 AA の合成)

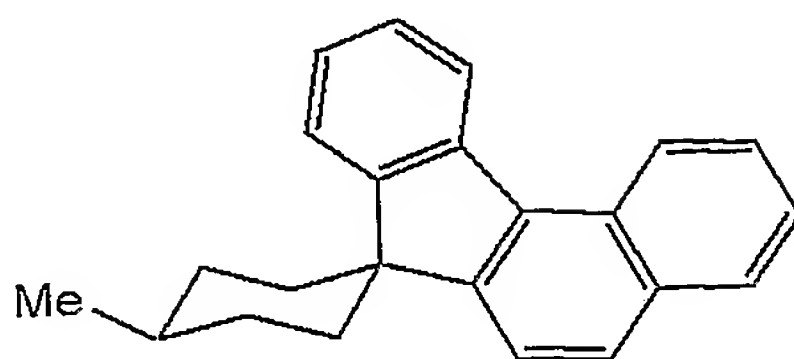
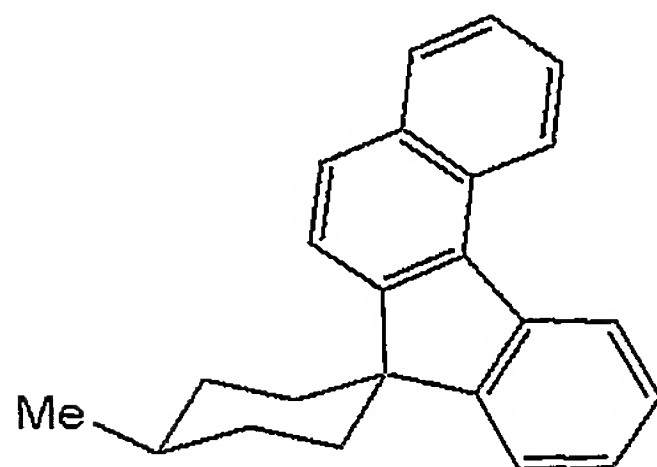
50 ml 2口フラスコを窒素置換し、上記で合成した化合物 Z 6.50 g、水 6.5 ml、ジメチルスルホキシド 20 ml、1,5-ジブromo-3-メチルペンタン 8.80 g、水酸化ナトリウム 5.01 g、臭化テトラ(n-ブチル)アンモニウム 0.98 g を加え、100℃で1時間攪拌した。水 50 ml 加え、50 ml のトルエンで2回抽出した。トルエン相を10 g のシリカゲルを通してろ過し、溶媒を留去したところ、10.18 g の粗生成物を得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(シリカゲル 300 g、展開溶媒へキサンのみ)で精製し、6.64 g の化合物 AA を得た(ジアステレオマーの混合物)。

MS [APPI (positive)]

m/z : 298 ($[\text{M}]^+$)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz/ CDCl_3) 2種類のジアステレオマーの混合物(約1:1)

δ 8.81 (1H, d)、8.78 (1H, d)、8.41 (1H, d)、8.37 (1H, s)、8.03 (1H, d)、7.96~7.93 (1H \times 2, m)、7.85 (1H, d)、7.81 (1H, d)、7.66~7.30 (5H+6H, m)、2.21~2.07 (2H \times 2, m)、1.85~1.77 (5H \times 2, m)、1.64~1.43 (2H \times 2, m)、1.20~1.16 (3H \times 2, m)



化合物 AA

【0411】

(化合物 AB の合成)

500 ml 3口フラスコを窒素置換し、6.60 g の化合物 AA、塩化亜鉛 6.92 g、酢酸 140 ml、ジクロロメタン 70 ml を加え、50℃に昇温した。この溶液にベンジルトリメチルアンモニウムトリブロミド 18.07 g を70 ml のジクロロメタンに溶

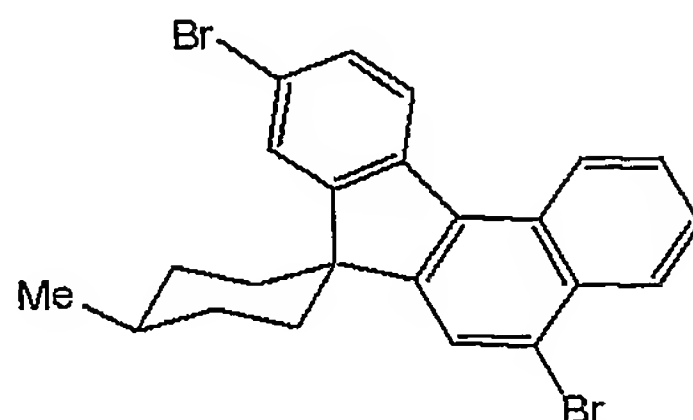
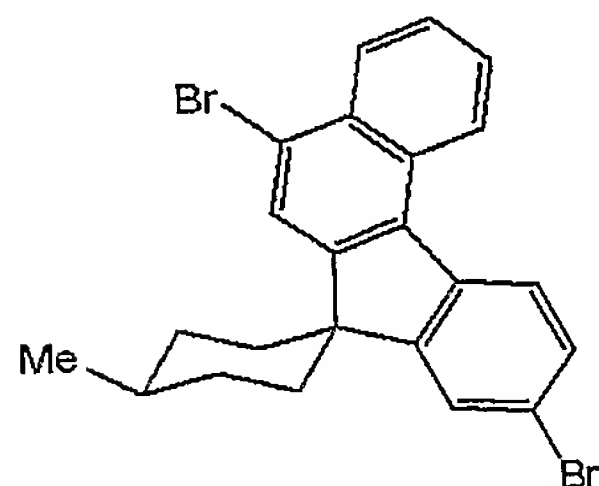
かした溶液を1時間で滴下し、更に2時間保温した。室温まで冷却し、水200mlを加えて反応を停止した。クロロホルム50mlを加え、水100mlで二回洗浄した。さらに、飽和チオ硫酸ナトリウム水溶液200mL、飽和炭酸水素ナトリウム200mLおよび水100mLで洗浄した。得られた有機層はプレコートしたシリカゲルを通してろ過し、溶液を濃縮して目的化合物を含む粗生成物13gを得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ヘキサンのみ）にて精製し、化合物ABのジアステレオマーの混合物として5.58gを得た。

MS(APPI(+))

m/z : 454、456、458 ($[M]^+$)

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz/ CDCl_3) 2種類のジアステレオマーの混合物 (約1:1)

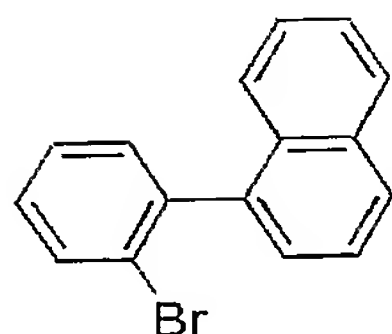
δ 8.70 (1H, d)、8.67 (1H, d)、8.38 (1H \times 2, d)、8.30 (1H, s)、8.21 (1H, d)、8.19 (1H, d)、8.00 (1H, s)、7.90 (1H, s)、7.71~7.53 (4H+5H, m)、2.17~1.49 (9H \times 2, m)、1.22~1.17 (3H \times 2, m)



化合物AB

【0412】

実施例70<化合物AFの合成>
(化合物ACの合成)



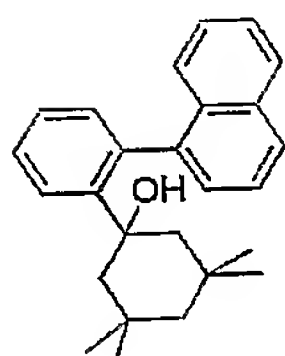
化合物AC

三口の丸底フラスコ (500ml) に2-ブロモヨードベンゼン25.1g、ナフタレンボロン酸20.0g、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (0) 0.427gおよび炭酸カリウム25.5gを加えた後、トルエン92ml、水91mlを加え加熱還流した。24時間攪拌した後、室温まで冷却した。反応溶液をシリカゲルを通してろ過し、溶媒を留去し組成生物25gを得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した後、ヘキサンを用いて再結晶を行い、化合物ACを白色固体として12.2g得た。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz/ CDCl_3) : δ 7.24-7.54 (m, 8H), 7.73 (d, 1H), 7.91 (d, 2H)

【0413】

(化合物ADの合成)

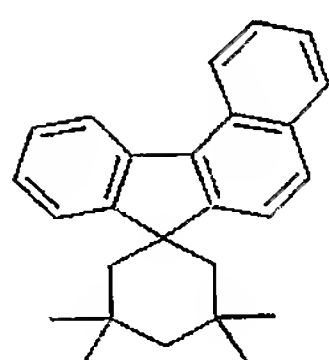


化合物AD

窒素置換した三口の丸底フラスコ (500ml) に化合物 A C を 10.0g、テトラヒドロフラン 120ml を加えて -78℃ で攪拌した。n-ブチルリチウムヘキサン溶液を 43.9ml を加え 2 時間攪拌後、3,3,5,5-テトラメチルシクロヘキサノン 13.7ml を滴下した。室温まで昇温した後、0℃ に冷却し、飽和塩化アンモニウム水溶液 200ml を加えて反応を停止し、水 100ml で二回洗浄した。得られた有機層はシリカゲルを通してろ過し、溶媒を留去したところ 21g の粗生成物を得た。精製はおこなわず次の反応に用いた。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz/ CDCl_3) : δ 0.53 (s, 1H), 0.71 (s, 1H), 0.94 (s, 1H), 1.03 (s, 12H), 1.56 (s, 1H), 2.15 (s, 2H), 2.34 (s, 1H), 7.22-7.28 (m, 2H), 7.16 (d, 1H), 7.07 (d, 1H), 7.32-7.49 (m, 4H), 7.75 (d, 1H), 7.84 (t, 2H)
 LC/MS(APPI(+)) : m/z calcd for $[\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{O}+\text{K}]^+$, 396.618; found, 397.1.

(化合物 A E の合成)



化合物AE

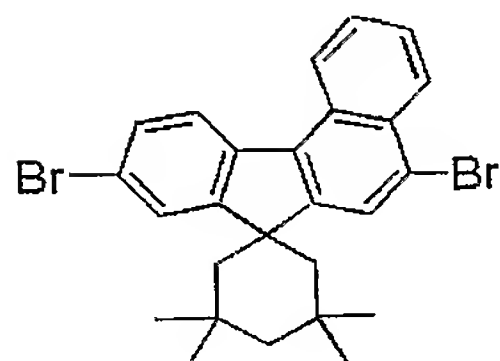
窒素置換した三口の丸底フラスコ (500ml) に三フッ化ホウ素エーテル錯体 82ml、ジクロロメタン 300ml を加え、0℃ に冷却した溶液に、化合物 A D 21g をジクロロメタン 100ml に溶解させた溶液を滴下した。30 分室温で攪拌後、水 200ml を加えて反応を停止し、クロロホルム 300ml を用いて抽出し、得られた有機層をシリカゲルを通してろ過し、溶媒を留去したところ、17.6g の粗生成物を得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、化合物 A E を油状物として 4.5g 得た。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz/ CDCl_3) : δ 1.15 (s, 6H), 1.16 (s, 6H), 1.69 (s, 2H), 1.84 (d, 2H), 1.93 (d, 2H), 7.29-7.41 (m, 3H), 7.48 (t, 1H), 7.61 (t, 1H), 7.68 (d, 1H), 7.81 (d, 1H), 7.91 (d, 1H), 8.29 (d, 1H), 8.72 (d, 1H)

【0414】

(化合物 A F の合成)

上記で合成した化合物 A E を、酢酸、ジクロロメタンの混合溶媒中、2 当量の塩化亜鉛、2 当量のベンジルトリメチルアンモニウムトリブロミド存在下、反応することにより化合物 A F を合成することができる。



化合物AF

【0415】

実施例 75

化合物 A B (1.1 g)、N, N' - ビス (4-ブロモフェニル) - N, N' - ビス (4-t-ブチル-2,6-ジメチルフェニル) - ベンジジン (0.86 g)、2,2'-ビピリジル (1.5 g) を脱水したテトラヒドロフラン 285 mL に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。60℃ まで昇温後、窒素雰囲気下において、この溶液に、ビス (1,5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) $\{\text{Ni}(\text{COD})_2\}$ (2.6 g) を加え、攪拌し、3 時間反応させた。この反応液を室温まで冷却し、25%ア

ンモニア水 1 3 m L / メタノール 2 8 5 m L / イオン交換水 2 8 5 m L 混合溶液中に滴下して 1 時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して 1 2 時間通風乾燥した。得られた重合体（以後、高分子化合物 5 0 と呼ぶ）の収量は 1 . 9 g であった。

【 0 4 1 6 】

実施例 7 6

化合物 A B (2 . 0 g) 、 2 , 2 ' - ビピリジル (1 . 8 g) を脱水したテトラヒドロフラン 3 1 6 m L に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。6 0 ° C まで昇温後、窒素雰囲気下において、この溶液に、ビス (1 , 5 - シクロオクタジエン) ニッケル (0) { N i (C O D) 2 } (3 . 2 5 6 g) を加え、攪拌し、3 時間反応させた。この反応液を室温まで冷却し、2 5 % アンモニア水 1 6 m L / メタノール 3 1 6 m L / イオン交換水 3 1 6 m L 混合溶液中に滴下して 1 時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して 1 2 時間通風乾燥した。得られた重合体（以後、高分子化合物 5 1 と呼ぶ）の収量は 2 . 0 g であった。

【書類名】 要約書

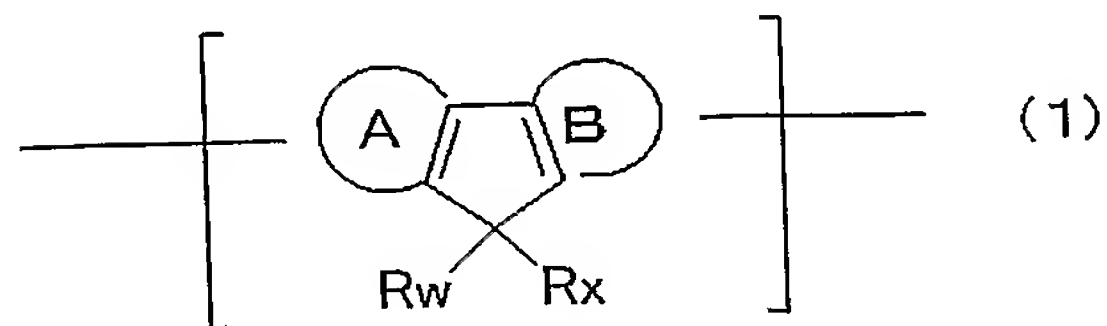
【要約】

【課題】

発光材料や電荷輸送材料として有用で、耐熱性、蛍光強度等に優れた高分子化合物を提供する。

【解決手段】

下記式 (1) で示される繰り返し単位を含む高分子化合物。



〔式中、A環およびB環はそれぞれ独立に、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環を表すが、A環およびB環の少なくとも1つが、複数個のベンゼン環が縮合した芳香族炭化水素環であり、2つの結合手はそれぞれA環および/またはB環上に存在し、R_wおよびR_xはそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基等を表し、R_wとR_xはそれぞれ互いに結合して環を形成していてもよい。〕

【選択図】

なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 3 3 1 7 0 4
受付番号	5 0 4 0 1 9 5 4 7 3 6
書類名	特許願
担当官	岩谷 貴志郎 7 7 4 6
作成日	平成 1 6 年 1 1 月 2 2 日

< 認定情報・付加情報 >

【特許出願人】

【識別番号】

000002093

【住所又は居所】

東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号

【氏名又は名称】

住友化学株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100093285

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区北浜 4 - 5 - 3 3 住友化学
知的財産センター株式会社内

【氏名又は名称】

久保山 隆

【選任した代理人】

【識別番号】

100113000

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区北浜 4 - 5 - 3 3 住友化学
知的財産センター株式会社内

【氏名又は名称】

中山 亨

【選任した代理人】

【識別番号】

100119471

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 住友
化学知的財産センター株式会社

【氏名又は名称】

榎本 雅之

特願 2 0 0 4 - 3 3 1 7 0 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 9 3]

1. 変更年月日
[変更理由]

2 0 0 4 年 1 0 月 1 日

名称変更

住所変更

住 所
氏 名

東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号

住友化学株式会社